国家自然科学基金重大项目

稀土金属有机化学

钱长涛　杜灿屏　主编



化学工业出版社

稀土金属有机化学



ISBN 7-5025-5444-0/O·49 定价：65.00元
销售分类建议：化学/合成化学
化工/精细化工

国家自然科学基金重大项目

Organolanthanide Chemistry
稀土金属有机化学

钱长涛　杜灿屏　主编

国家自然科学基金资助
项目批准号：29932020
20072051



化学工业出版社
·北京·

（京）新登字 039 号

图书在版编目（CIP）数据

稀土金属有机化学/钱长涛，杜灿屏主编. 一北京：化学工业出版社，2004. 4
ISBN 7-5025-5444-0

Ⅰ. 稀… Ⅱ. ①钱…②杜… Ⅲ. 稀土金属-金属有机化学 Ⅳ. TL345

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2004）第 038739 号

Organolanthanide Chemistry

稀土金属有机化学

钱长涛　杜灿屏　主编

责任编辑：叶　露

文字编辑：林　媛

责任校对：蒋　宇

封面设计：于　兵

*

化学工业出版社出版发行

（北京市朝阳区惠新里 3 号　邮政编码 100029）

发行电话：(010)64982530

http://www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm　1/16　印张 25　字数 614 千字

2004 年 8 月第 1 版　2004 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5444-0/O・49

定　价：65.00 元

序 一

《稀土金属有机化学》一书是根据国家自然科学基金委员会“七五”重大项目“金属有机化合物的合成及其在高选择性反应中的应用”、“八五”重大项目“金属有机化合物的反应化学”和“九五”重点项目“用金属有机化学研究绿色化学中的基本问题”中稀土金属有机化学子课题以及近20年来多项面上项目所取得的成果编写而成的，汇集了我国稀土金属有机化学研究的最新进展。

近代金属有机化学诞生于20世纪50年代初二茂铁的发现。50多年来金属有机化学一直是一个活跃的领域，它是有机化学与无机化学的交叉学科，主要研究内容为含碳-金属键的化合物，这是金属有机化学和配位化学的主要区别所在。稀土金属有机化学与d区过渡元素配合物化学亦有较大区别，稀土元素能进行轨道对称性不允许的反应。强的离子性键合引起了稀土金属阳离子的亲氧性，极易与氧、氮原子配位成键；但很难合成稀土卡宾、卡拜和CO的配合物，不能进行双电子的氧化加成和还原消除反应。18电子规则对镧系金属有机配合物也不适用。尽管早在1956年就合成得到了三茂稀土金属配合物，但早期稀土金属有机化学的发展速度十分缓慢，只是在Schlenk技术建立之后，它才得以快速发展。我国金属有机化学家在20世纪70年代末和80年代初开始研究稀土金属有机化学，主要围绕两个方面：其一是稀土金属有机配合物的合成、结构和反应性，包括新型有效配体的设计和合成，碳-稀土金属键、氢-稀土金属键、氮-稀土金属键的形成和转化，这是金属有机化学的源泉；其二是利用稀土元素的亲氧性、强还原性、Lewis酸性和高配位数的特点，活化C═C双键、C═O双键、C═N双键等，开发应用于催化烯烃聚合、极性单体聚合、单电子转移反应，催化具有原子经济性的重要有机反应，发展绿色化学。我国金属有机化学家沈之荃、钱长涛、沈琪、陈文启、黄祖恩、叶钟文、蔡瑞芳和张永敏等在这一领域辛勤耕耘了20多年，他们所取得的成果得到了国内外同行的承认和重视，可喜的是部分工作的引用和应用率均较高，这也从一个侧面反映了我国金属有机化学的发展。更为可喜的是谢作伟、周锡庚、朱成建、王绍武、邹刚等一批年轻的学术带头人已登上稀土金属有机化学舞台。

迄今为止，国内外还没有一本稀土金属有机化学的专著。钱长涛、杜灿屏主编的《稀土金属有机化学》一书包括一篇综述性文章和十篇专论文章，几乎涉及当前稀土金属有机化学的所有热点，它表明各位作者所取得成果的新颖性和创新性。他们不但丰富和发展了稀土金属有机化学、配位化学、有机合成化学、高聚物合成化学和结构化学，而且具有广泛的潜在应用前景。相信本书的出版将会激励同行，奋发进取，使我国的稀土金属有机化学在世界上始终占有一席之地。

北京大学化学与分子工程学院　教授
中国科学院　院士

徐光宪

2003年7月

序 二

稀土元素在元素周期表第三族中占据一个独特的位置。虽然稀土元素的应用可以上溯到19世纪，而稀土金属有机化合物的出现则发轫于1954年，始见于Wilkinson（1973年的诺贝尔化学奖获得者）关于三（环戊二烯基）稀土金属化合物的报道。在随后的20年中进展极少，直到20世纪80年代才又形成一个十分活跃的领域。这中间的迟钝主要由于：

（1）稀土金属的15个元素在化学性质上极其相似，在大自然中它们往往共生一处，而要将单个稀土元素进行分离是十分困难的。直到20世纪60年代液-液相萃取分离技术的引入，才逐步有了单个稀土化合物的商品供应，而价格也有了大幅度的下降。由此稀土金属有机化学的发展才有了可能。

（2）由于带有f电子的稀土金属化合物具有很强的亲氧性，稀土金属有机化合物对水和空气十分敏感，因此要求有十分严格的操作。随着以后实验方法及分析方法的新发展，这样一些特殊严格的实验操作方法进入了更多的实验室，促使了稀土金属有机化学的进一步发展。

在世界范围内稀土元素并不是稀缺的，对于我国来说更是如此。我国稀土元素储量丰富，约占世界总储量（8400万吨）一半以上。我国化学家常把发展稀土金属化学看作是应尽的责任。约在20世纪70年代末80年代初，我国开始出现了稀土金属有机化学的研究工作。本书的撰写者多是在这一期间进入这一领域的最早的一批研究者。他们在各自从事的领域内报告了其经验及出色的成果，是在这一重要领域中近20余年的历史回顾和有意义的总结。全书除总论外，前七章涉及各类稀土金属有机化合物的合成、结构和反应，后三章则着重于它们在高分子合成反应及有机合成反应中的应用。鉴于稀土金属有机化合物结构和性能的特征，特别是在催化过程（包括高分子合成和有机合成）的特有活性，对稀土金属有机化合物的研究正处于方兴未艾之际，仍然应得到更多的重视。

这一领域的工作长期得到国家自然科学基金委员会的支持。这些工作大多发表于国内外重要学术刊物上，得到国际同行的认可和关注，有些工作得到了国家自然科学奖和省部级的奖励。我很高兴看到本书的出版，并希望这一领域有新的发展。

中国科学院上海有机化学研究所　研究员
中国科学院　院士

戴立信

2003年7月

前　　言

稀土金属有机化学是研究含有稀土金属-碳键的稀土金属有机配合物的合成、结构和反应的化学。早在1954年，英国化学家Wilkinson就首次合成得到三茂稀土金属有机配合物，但由于稀土金属有机化合物对空气和湿气非常敏感，合成操作比较困难，所以在20世纪80年代前发展并不快。自建立Schlenk操作技术后，稀土金属有机化学得以迅速发展，已成为当前金属有机化学的研究热点之一。稀土金属有机配合物有很多重要的化学性质和物理性能，在催化有机合成和高聚物合成中表现出很多独特的性能，并用于制备高科技材料。另外，它们的结构和化学键方面的特点有别于d区过渡金属有机配合物，促进了结构化学的进一步发展。我国稀土资源丰富，从轻稀土元素到重稀土元素品种齐全。我国金属有机化学家特别关注稀土金属有机化学。在20世纪70年代末、80年代初，有几个研究组先后开始研究稀土金属有机化学，20多年来始终耕耘在这块土地上，取得了一系列国际先进水平的科研成果，个别项目在国际上具有领先地位。这些成果分别得到国家自然科学奖、中国科学院自然科学奖和省市科技进步奖等多项奖励。稀土金属有机化学的研究从一开始就得到国家自然科学基金的资助，20多年来，除了多项面上基金资助外，还被列为“七五”、“八五”国家重大项目和“九五”重点项目的子课题。为总结20多年来在国家自然科学基金委员会支持下我国稀土金属有机化学所取得的丰硕成果，决定出版《稀土金属有机化学》一书，以总结成果、交流学术见解，推动我国稀土金属有机化学的进一步发展。

我国稀土元素化学前辈徐光宪先生和金属有机化学前辈戴立信先生分别为本书写了序言，国家自然科学基金委员会积极支持本书出版，在此表示深深的谢意。

本书撰稿人为：第1章钱长涛，第2章邹刚、竹俊如、钱长涛，第3章沈琪、姚英明，第4章蔡瑞芳、周锡庚、黄祖恩，第5章陈文启、程建华，第6章谢作伟、王红，第7章周锡庚，第8章王绍武、李一梅，第9章沈之荃，第10章朱成建、杨凤越、钱长涛，第11章张永敏。本研究组的姜卫华硕士在工作之余为本书的完成做了大量的打字和校正工作，在此致以谢意。

另外，本书分子量均指相对分子质量。

由于我们的水平有限，错误之处在所难免，恳请广大读者指正。

钱长涛　杜灿屏

2003年12月

内 容 提 要

稀土金属有机化学是研究含有稀土金属-碳键的稀土金属有机配合物的化学，即研究稀土金属-碳键的形成及其化学转化。稀土金属有机配合物有很多独特、重要的化学性质和物理性能，特别是稀土金属有机配合物的化学转化可以催化多种有机反应、催化烯烃聚合、催化极性单体聚合；稀土金属有机配合物在有机合成中作为Lewis酸催化剂，可以发展绿色化学。基于稀土金属有机化学研究对结构化学的发展和高科技材料的制备所具有的重大意义，稀土金属有机化学受到各国政府和科学家的格外重视，成为当前金属有机化学研究的热点之一。

中国稀土资源丰富，轻重稀土元素品种齐全。在国家大力支持和广大科技工作者20多年的不懈努力下，中国稀土金属有机化学的基础研究与应用研究取得了多项具有国际先进水平的成果，某些项目处于国际领先地位，本书即是中国稀土金属有机化学领域多年研究工作的总结。本书主要介绍稀土金属有机化合物（包括茂稀土金属有机配合物，稀土金属有机胺化物，稀土金属烯丙基化合物、炔丙基化合物、芳基化合物、萘基化合物，环辛四烯与戊二烯基稀土金属配合物，稀土金属碳硼烷配合物等）的合成、结构、反应及其在高分子合成、有机合成中的应用。书中介绍的各种稀土金属有机催化剂具有很大的应用潜力。

本书可供大专院校化学化工专业的师生、科研院所的专业研究人员、化工企业和石油化工企业的专业技术人员参考。

目　录

第1章 温故而知新
——稀土金属有机化学50年

1.1 茂稀土金属有机化学

稀土金属包括钪、钇及镧系金属等共17种元素，在元素周期表中排在ⅢB族。稀土元素金属有机配合物具有不同于同类型典型过渡金属元素化合物的性质，遵循着自己独特的规律，因此稀土金属有机化学不能简单地作为过渡金属有机化学的一部分，更不同于主族金属有机化学，而是自成一体。自从1954年Wilkinson等人首次合成三茂稀土金属有机配合物以来[1]，稀土金属有机化学的发展经历了20世纪60～70年代的鲜为人知、80年代的方兴未艾和90年代后的蓬勃发展阶段，已经走过了半个世纪[2]。本人从20世纪70年代末起，与国内诸多同仁一道投身于稀土金属有机化学的研究，20年如一日，致力于稀土金属有机化学的基础研究、青年人才的培养和国内外学术界的交流与合作，虽常感辛劳，却也不时能体验到研究取得进展的喜悦和工作被国内外同行肯定的欣慰。如今有幸得到国内同仁的信任，将大家多年的研究成果和心得集结成册，并对稀土金属有机化学50年的发展加以概述，以期能对今后国内稀土金属有机化学研究的发展有所启迪。

茂稀土金属有机化学是目前稀土金属有机化学研究中最为系统的分支，贯穿于稀土金属有机化学50年发展的全过程。茂稀土金属有机配合物分为三种类型：三茂(Cp_3Ln)稀土金属有机配合物、二茂(Cp_2LnX)稀土金属有机配合物和单茂[CpLn(X)(Y)]稀土金属有机配合物。三茂稀土金属有机配合物的结构简单、稳定性好，但反应活性较低。单茂稀土金属有机配合物的稳定性差，易于发生歧化反应。相比之下，二茂稀土金属有机配合物的结构稳定且反应化学丰富，因此一直是茂稀土金属有机化学研究的中心。但深人的研究表明，三种类型的茂稀土金属有机配合物的结构和反应性能都可以通过茂基配体的修饰加以调控，并各自表现出独特的一面。

1.1.1 三茂稀土金属有机配合物

三茂稀土金属有机配合物最早由Wilkinson等人首次合成得到［式（1-1)］。

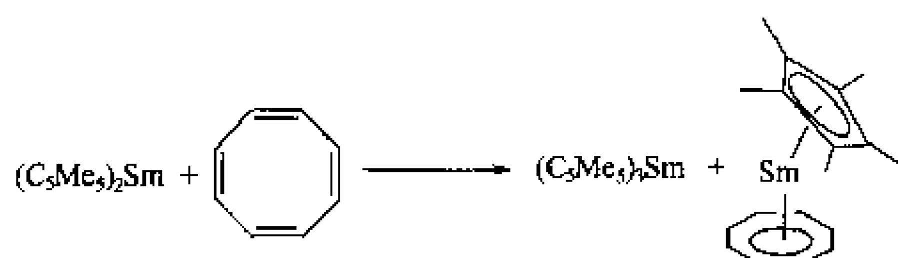


$$LnCl_3 + 3NaC_5H_5 \longrightarrow (C_5H_5)_3Ln \quad (1\text{-}1)$$

但由于三茂稀土金属有机配合物的结构简单、反应活性低，当时并没有引起有机化学家的重视。但后继的研究表明三茂稀土金属有机配合物的结构和反应性能有许多独特之处，且可以通过茂基修饰实现结构和反应性能的调控。钱长涛研究组发现三茂稀土金属配合物与氢化钠组成的双组分体系是C═C键、芳基卤化物、乙烯基卤化物和某些有机杂原子氧化物的有效还原剂，还可以催化末端烯烃异构化[3]。Schumann等人利用稳定三茂稀土金属配合物稳定性高的特点，在低温下与微量水在甲苯中反应，成功地分离到第一个茂基稀土金属-水配合

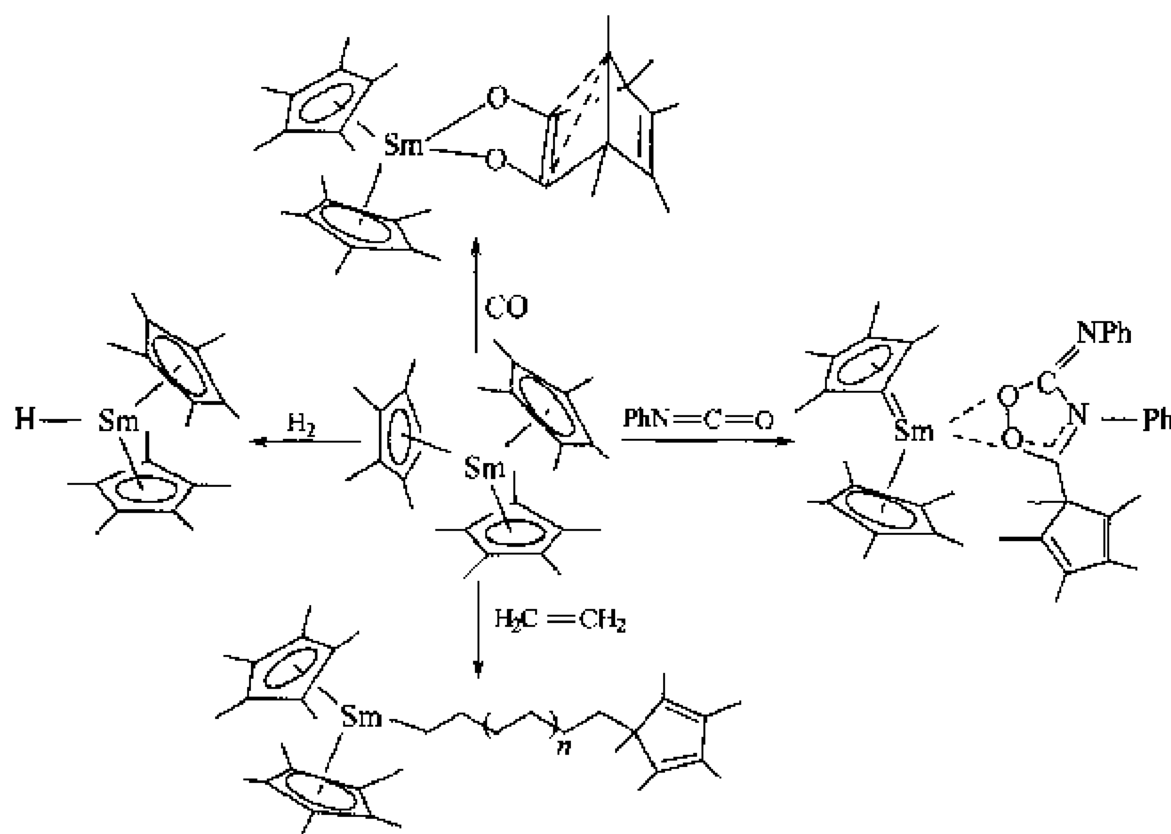
物$(MeC_5H_4)_3Ln(H_2O)$，并测定了它的晶体结构[4]。另外，虽然三茂稀土金属配合物的分子结构简单，但固态结构却可能存在多样性，通常它们是多聚体。如将配体的位阻增大，则可以生成低聚体或单体。如三(甲基环戊二烯基)镧可形成大环超分子结构$[(MeC_5H_4)_3La]_4$（参见第 2 章）。

Evans 小组对五甲基环戊二烯基三茂稀土金属有机配合物$[(C_5Me_5)_3Ln]$的合成、结构和反应进行了长期的研究，获得了一些新颖的结果。由于位阻很大，五甲基环戊二烯基三茂稀土金属有机配合物在很长一段时间里被认为不能存在，直到 1991 Evans 小组在研究双(五甲基环戊二烯基)钐$[(C_5Me_5)_2Sm]$与环辛四烯的反应时，意外分离到了三茂型稀土金属配合物（图式 1-1）[5]。



图式 1-1　三茂稀土金属配合物$(C_5Me_5)_3Sm$的形成

随后他们又发展了更为有效的合成$(C_5Me_5)_3Ln$配合物的方法，并对其反应性进行了较为详细的研究，发现许多有趣的反应，如催化乙烯聚合，活化 CO、PhNCO 等小分子，特别是$(C_5Me_5)_3Sm$的反应最为丰富（图式 1-2）[6]。



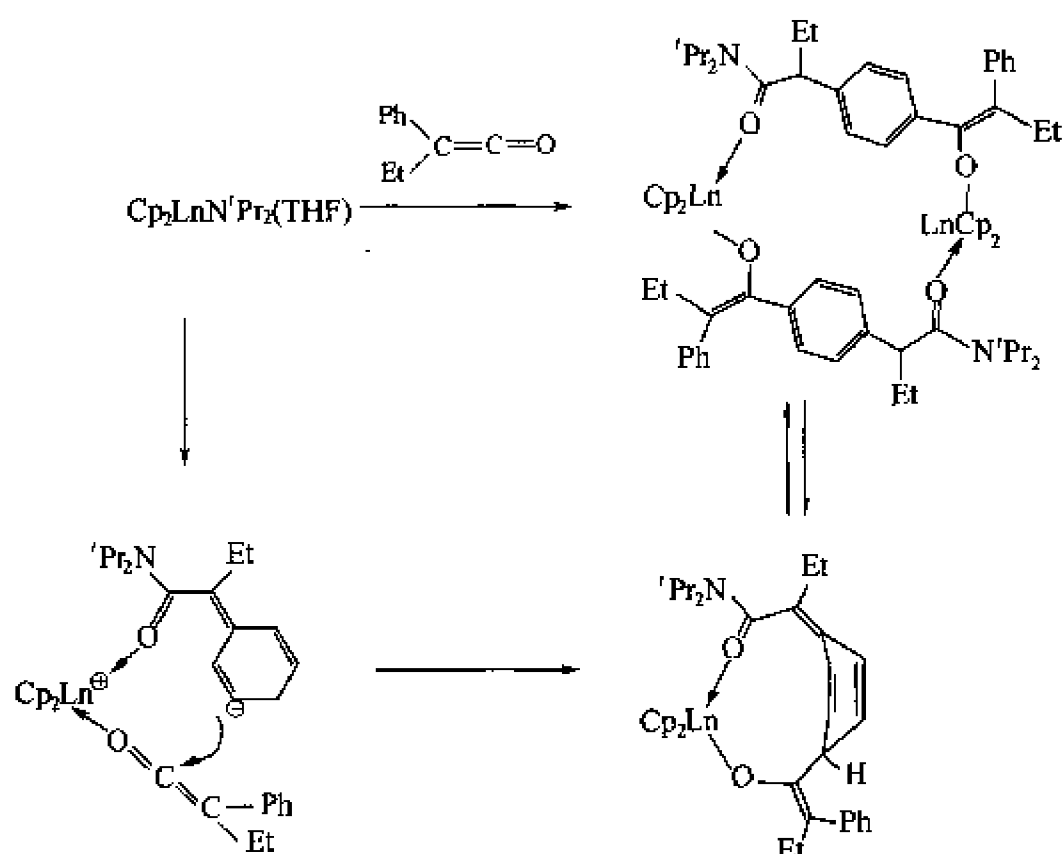
图式 1-2　小分子对三茂稀土金属配合物$(C_5Me_5)_3Sm$的插入反应

另外，三茂型稀土金属配合物还是合成中性二茂型稀土金属有机配合物的有用的前体。通过质解反应，断裂一个茂基即生成二茂型稀土金属配合物。与传统的金属复分解途径相比，由于反应中没有盐引入，避免了可能产生“ate”配合物的问题。

1.1.2　二茂稀土金属有机配合物

二茂稀土金属有机配合物 Cp_2Ln-Y 由于含有轴向 σ 配体，其反应化学比相应的三茂稀

土金属配合物丰富得多。由于大部分稀土金属只有+3稳定价态，经典的二茂稀土金属配合物参与计量或催化的反应一般是通过不饱和键对 Ln-Y σ 键的插入、酸性氢的质解以及配体交换进行。对于不饱和键的插入，以稀土金属-氢键(Ln-H)的反应活性最高，稀土金属-碳键(Ln-C)次之[7]。最近的研究表明，稀土金属-氮键(Ln-N)和稀土金属膦键(Ln-P)对含烯烃、异氰酸酯和亚胺等小分子插入反应也十分活泼，并衍生出相应的催化过程。特别是周锡庚小组发现苯基联烯酮在对 Ln-N 键插入后可以再进行苯基亲核加成反应（图式 1-3）（参见第 7 章）。



图式 1-3　苯基联烯酮对 Ln-N 的插入-亲核加成串联反应

二茂稀土金属有机配合物 Cp_2Ln-Y 的反应化学丰富，但简单的二茂稀土金属配合物的稳定性差，易于发生歧化反应生成相应的三茂稀土金属配合物，因此对它们的研究开展得相对较晚。直到 1963 年 Maginn 等人[8]才报道了二茂型稀土金属配合物的关键前体二茂稀土金属氯化物的合成［式(1-2)］。



$$LnCl_3 + 2NaC_5H_5 \xrightarrow{THF} (C_5H_5)_2LnCl(THF) \tag{1-2}$$

对离子半径较大的轻稀土元素 La～Nd，简单双环戊二烯基稀土金属氯化物(Cp_2LnCl)不能稳定存在，而轻稀土金属有机配合物的反应活性往往较高，因此稳定轻稀土金属二茂配合物曾一度是茂稀土金属有机化学研究的重要课题之一。Evans 等率先采用大位阻配体五甲基环戊二烯基($Me_5C_5^-$)，实现了全系列稀土元素二茂配合物的稳定化［见式(1-3)］[9]。

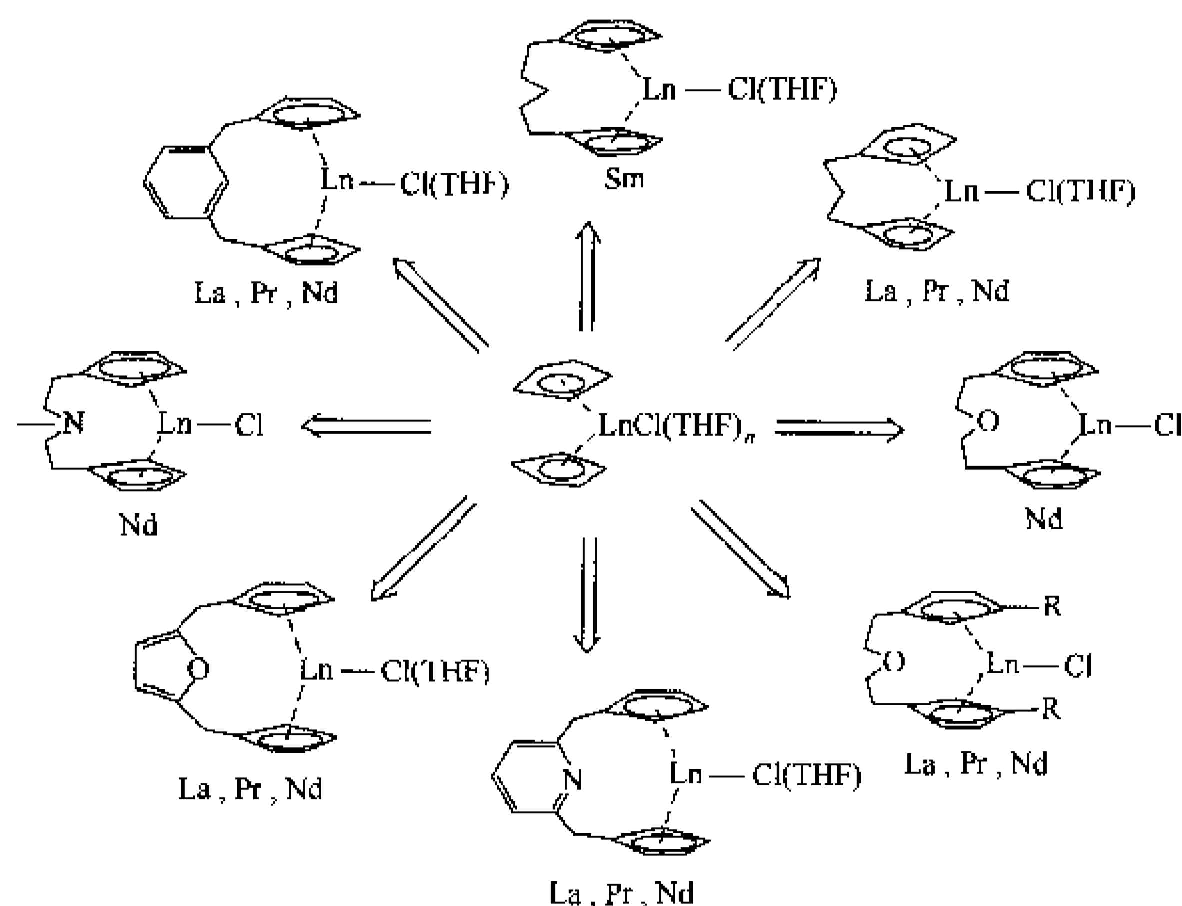


$$LnCl_3 + 2NaC_5Me_5 \xrightarrow{THF} (C_5Me_5)_2LnCl(THF) \tag{1-3}$$

五甲基环戊二烯基的引入解决了轻稀土金属二茂配合物稳定化，为系统地探索二茂稀土金属有机化学奠定了基础，使得茂稀土金属有机化学得到快速的发展。特别是高反应活性的二茂稀土金属氢化物和烷基化合物，在催化烯烃氢化、聚合和环化等反应中都表现出非常高的催化效率，是其他途径难以达到的。

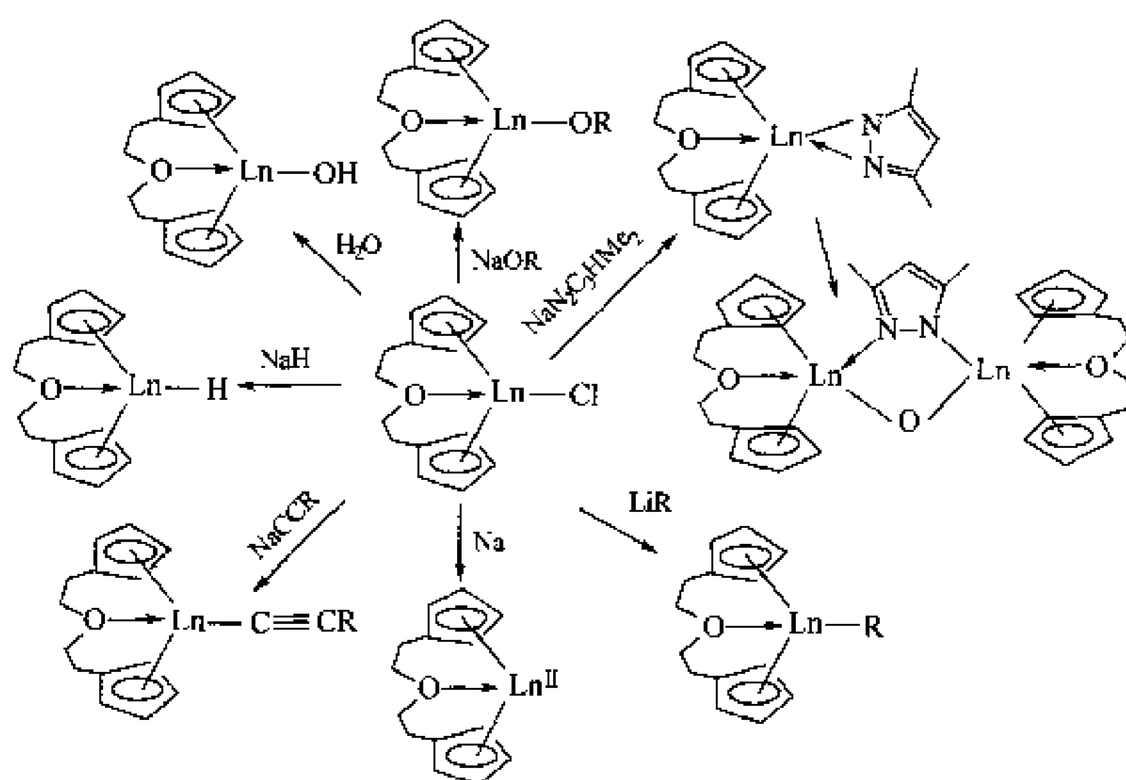
由于五甲基环戊二烯制备困难，价格昂贵，化学家们不得不发展简便易得的稳定化配体。几乎与五甲基环戊二烯基被引入稀土金属有机化学的同时，钱长涛研究组基于减小环戊

二烯基运动自由度的思想，设计了系列桥联双环戊二烯基配体，特别是含杂原子桥联配体[10]，并成功地应用于二茂轻稀土金属氯化物的稳定化（图式 1-4）（参见第 2 章）。



图式 1-4 桥联对二茂稀土金属氯化物的稳定作用

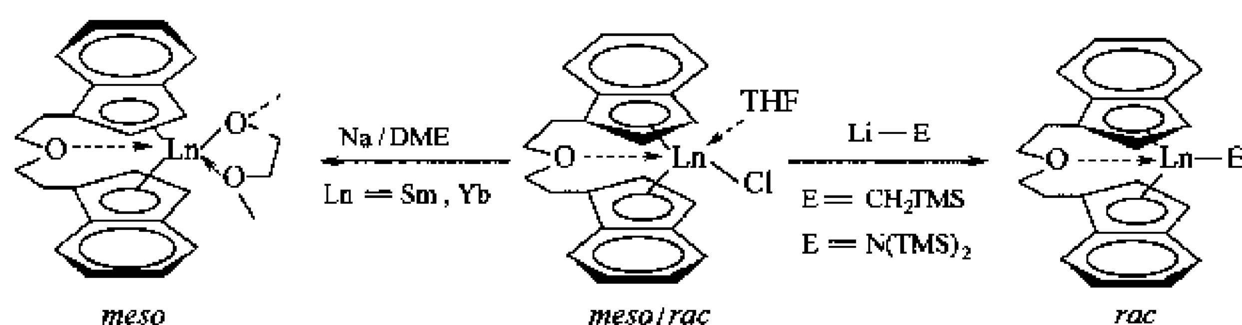
通过对含分子内配位键的桥联双环戊二烯基稀土金属二茂配合物的系统研究，桥联二茂稀土金属有机配合物的一些独特的结构和反应化学被揭示，如分子内配位键的形成和茂稀土金属有机配合物的水解机理的阐明(图式 1-5)。



图式 1-5 含氧五原子桥联茂稀土金属配合物的反应化学

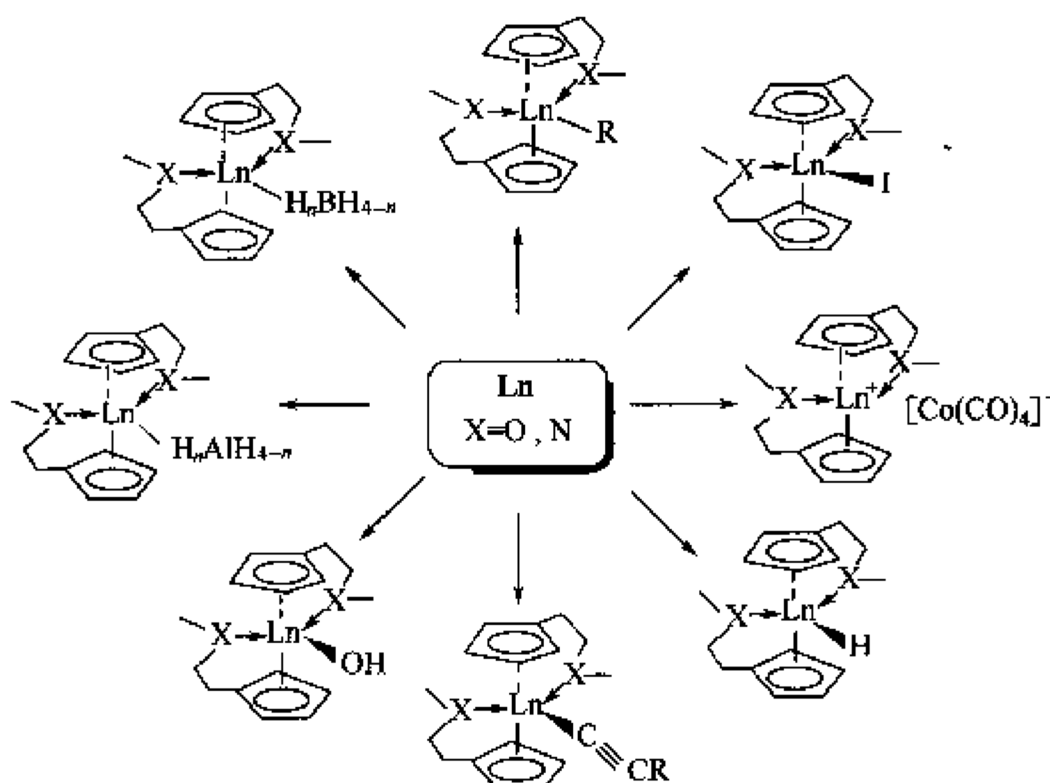
特别是通过氧桥联双茚基配体，实现了平面手性稀土金属有机配合物的立体选择性合成和轴向 σ 配体的控制机制以及对催化极性单体聚合的微观结构调控等都是其他配体难以实现的（图式 1-6）[11]。

桥联茂稀土金属有机配合物的轴向 σ 配体对配合物结构的调控机制不仅适用于含配位性杂原子的桥联，也适用于其他桥联配合物的结构控制，如单原子硅桥联金属桥配位型结构向螯合型结构的转变[12]。



图式 1-6　平面手性茂稀土金属配合物的立体选择性控制

五甲基环戊二烯基配体和桥联双环戊二烯基配体在茂稀土金属有机配合物中的成功应用，极大地推动了稀土金属有机化学的发展。茂稀土金属配合物的稳定化还可以通过在茂基上引入配位性侧链来实现。钱长涛研究组率先将 2-甲氧乙基和 N,N-二甲氨基乙基取代环戊二烯基和茚基配体，用于茂稀土金属有机配合物的研究，获得了丰富的结果。其中首次实现对二茂氯化镧的 X 光结构测定，而离子型羰基钴配合物则是首次得到的非桥型羰基稀土金属羰基配合物（图式 1-7）[13,14]。



图式 1-7　含配位性侧链的二茂稀土金属配合物

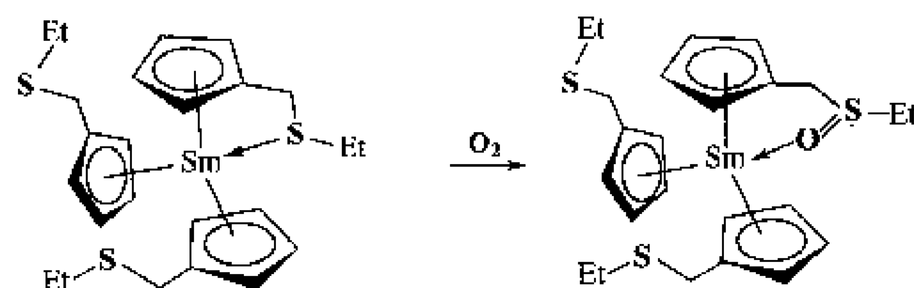
配位性侧链的引入大大地提高了茂稀土金属有机配合物的稳定性。尽管一般茂稀土金属有机配合物对水和空气十分敏感，但含有配位性侧链的二茂稀土金属有机配合物和三茂稀土金属有机配合物对水解和空气有很高的稳定性。2-甲氧乙基环戊二烯稀土金属氯化物可以与水反应形成相应的氢氧化物，而稀土金属-碳 π 键不断裂。周锡庚研究组甚至发现侧链中的 2-乙硫基乙基环戊二烯稀土金属配合物中硫原子可以被空气选择性氧化，而配合物不分解（图式 1-8）[15]（参见第 7 章）。

王绍武研究组发现含有配位性侧链修饰的茚基稀土金属氨基配合物在加热的条件下，稀土金属-氮键（Ln-N）可以进行均裂，通过自由基反应实现稀土金属的还原。如茚基不含有配位性侧链则均裂不能进行（图式 1-9）[16]（参见第 8 章）。

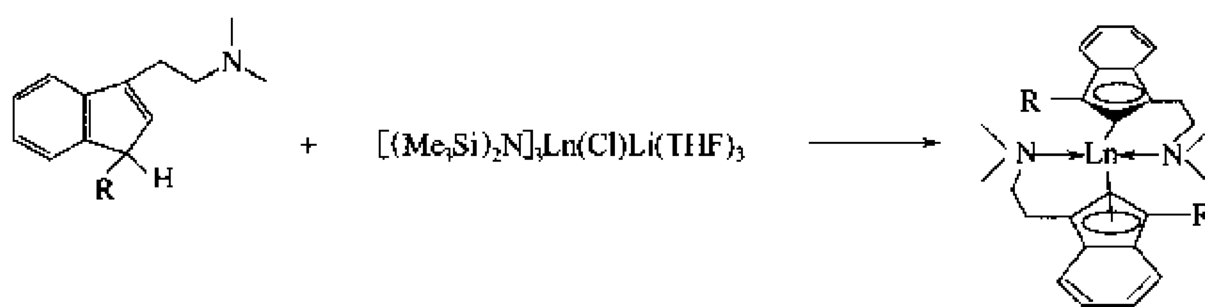
由此可见，配位性侧链的引入不仅可以提高相应的茂稀土金属有机配合物的稳定性，也对中心金属离子的氧化还原性能产生明显影响。

1.1.3　单茂稀土金属有机配合物

由于稳定性较低，单茂稀土金属有机配合物化学发展较晚，直到 20 世纪 90 年代才受到重



图式 1-8　含硫侧链的选择性氧化



图式 1-9　配位侧链诱导的 Ln N 键均裂还原

视[17]。稳定的二价或三价单茂稀土金属有机配合物一般需要达到 6 配位以上，如图 1-1。在单茂结构中，中心金属离子配位空间大部分是开放的，即使不发生歧化反应也很容易形成聚合体。为了稳定具有独立单茂结构的稀土金属有机配合物，对茂基进行修饰往往是必须的。为数众多的修饰茂基配体已经见于报道，其中比较重要的是可以形成分子内螯合键的环戊二烯衍生物，如含中性配位性侧链的茂基配体和含负离子侧链的茂基配体[18]。由钱长涛研究组引入稀土金属有机化学研究中的 2-甲氧乙基($MeOCH_2CH_2$)和 N,N-二甲氨基乙基（$Me_2NCH_2CH_2$）等含配位性侧链的茂基配体是最有效的获得单茂稀土金属有机配合物的支持配体。

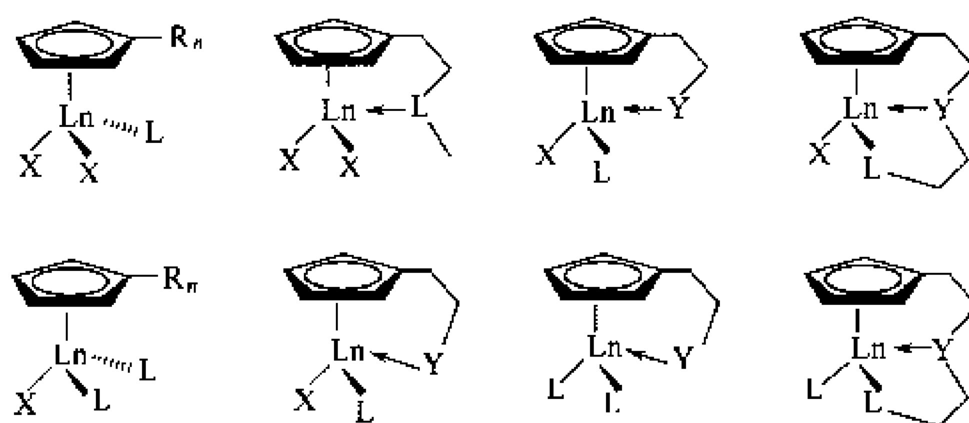


图 1-1　稳定的单茂稀土金属配合物的结构

以含有氮负离子侧链的限定几何构型的单茂稀土金属配合物则显示了良好的稳定性和催化性能。其中氢化物和烷基化合物在催化烯烃硅氢化、环化以及聚合等方面显示了与二茂稀土金属类似物同样的高活性。谢作伟研究组则将正 20 面体的碳硼烷与茂基连接构建了一类新型配体。由于碳硼烷可以是中性的，也可以形成 $\eta^1\sim\eta^6$ 等负离子，因此用这类配体形成的单茂稀土金属有机配合物可以直接转变为类二茂型稀土金属配合物，是其他配体所不具备的（图式 1-10）[19]（参见第 6 章）。

相比于二茂稀土金属配合物，对单茂稀土金属有机配合物的反应化学的研究目前还不多。但以含有氮负离子侧链的限定几何构型的单茂稀土金属有机配合物在催化烯烃硅氢化、环化以及聚合等方面显示了与二茂稀土金属类似物同样的高活性（图式 1-11）[17]。

与二茂稀土金属有机氢化物不同，单茂稀土氢化物由于配位饱和的要求易生成多氢化

图式 1-10　常见的几种单茂稀土金属配合物

图式 1-11　含氮负离子侧链的单茂稀土金属配合物催化的反应

物，如四聚体$[\{Cp'Ln(\mu\text{-}H)_2\}_4(THF)_n$，$Ln = Lu$，$Y$；$n = 0$，$1$；$Cp' = C_5Me_4SiMe_3]$。惊奇的是这类多氢化物的反应活性高于二茂稀土氢化物和 d 族氢化物，与不饱和有机底物进行多重氢化反应生成结构新颖的多核稀土金属有机配合物。

1.2　非茂基稀土金属有机化学

近年来，非茂基稀土金属有机化学得到了快速发展。与茂基配体的单一结构相比，非茂基配体的种类繁多，包括烷基、芳烃和多烯等碳配体，亚胺、吡咯和卟啉等含氮配体以及碳硼烷等，其中最重要的支持配体是含氮杂原子的多齿配体。

1.2.1　含 Ln-C 键的均配型稀土金属有机配合物

最简单的均配型稀土金属烷基或芳基配合物 LnR_2 和 LnR_3 中稀土金属离子的配位数只有 2 或 3，因此远远没有满足稀土金属的电子配位要求，很长时间内都是从间接证据推论它们的存在。但由于这类配合物具有很高的反应活性，一直是稀土金属有机化学研究的前沿课题之一。最近，利用全氟代芳基和大位阻烷基终于成功地分离到了这类配合物并进行了结构鉴定。首先，Lappert 小组报道了二烷基镱配合物 $Yb[C(TMS)_3]_2$ 的合成，随后，铕的配合物也被报

道。类似的三价配合物 $Yb[CH(TMS)_2]_3$ 也在 1991 年被合成分离成功，但其结构直到 1998 年才被确证[23]。虽然溶剂化的或含有中性配体的稀土金属烷基和芳基配合物的稳定性较高，很早就有文献报道，但详细的结构研究也只是在近年才完成。Bochkarev 在 1995 年首次报道了三苯基稀土金属配合物 $LnPh_3(THF)_2$ 的结构[24]。Heckmann 报道了第一个溶剂化二价稀土金属芳基配合物的结构 $En(Dpp)_2(THF)_2$ (Dpp = 2,6-$Ph_2C_6H_3$)[25]。最近，全氟苯基铕配合物 $Eu(C_6F_5)_2(THF)_5$ 已经通过金属交换反应合成成功并作了结构测定[26]。除了碳外，锗和锡的稀土金属配合物 $(Ph_3Ge)_2Eu(DME)_3$ 和 $(Ph_3Sn)_2Yb(THF)_4$ 也相继见于文献报道[27,28]。这些含 Ln-C σ 键的均配型稀土金属有机配合物合成和结构研究不仅丰富了稀土金属有机化学的基础内容，同时也为这类稀土金属有机配合物的应用奠定了基础。

1.2.2 含 Ln-C 键的异配型稀土金属有机配合物

相比于均配型稀土金属烷基和芳基配合物，异配型稀土金属烷基和芳基配合物可以方便地稳定化，因此近年来的研究十分活跃，而且成果丰富，已经成为稀土金属有机化学研究的主要领域之一。

1.2.2.1 卤代物

Grignard 类二价稀土金属烷基和芳基氯化物 (RLnX, Ln = Yb, Sm, Eu; X = Br, I) 早在 20 世纪 70 年就被用于有机合成，但从金属有机化学的角度，对这类配合物进行分离和结构鉴定则是 1994 年才实现。Eaborn 等通过双烷基配合物 $[(Me_3Si)_3C]_2Yb$ 与碘甲烷等反应分离得到了第一个 Grignard 类烷基镱的碘化物 $[\{(Me_3Si)_3C\}Yb(\mu\text{-I})(Et_2O)]_2$[29]。同样的配合物直接由碘代烷和金属镱反应也可以合成得到。相应的其他烷基的配合物也有报道。一般在固体中，这类配合物是以卤桥二聚体的形式存在。在非配位性溶剂中，则存在典型的 Schlenk 平衡 [式(1-4)]。



$$(RLnI)_2 \rightleftharpoons R_2Ln + LnI_2 \tag{1-4}$$

Grignard 类三价稀土金属烷基和芳基氯化物 ($RLnX_2$) 则可以通过烷基锂与稀土金属氯化物反应制得，并一直在有机合成中作为烷基化试剂使用。但直到 1990 年才由我国的陈文启课题组首次实现 $PhGdCl_2(THF)_4$ 的分离纯化和结构测定[30]。随后，其他单烷基化稀土金属芳基和烷基氯化物也相继见于报道。但由于这类配合物的稳定性差，反应条件的微小改变都可以使反应产物的结构发生变化，甚至生成单烷基、双烷基、烷基以及“ate”配合物等复杂的混合物。但是一些含有分子内配位键的烷基或芳基稀土金属有机配合物的稳定性则明显得到提高，单烷基或双烷基配合物都已分离。如 $[Cl_2Lu\{2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3\}LiCl(THF)_2]_2$ 和 $(C_5H_5FeC_5H_4CH_2NMe_2)_2YbClLiCl(THF)_2$(图 1-2)[31,32]。但对这些稳定化的稀土金属烷基配合物的反应性能的研究还不多。

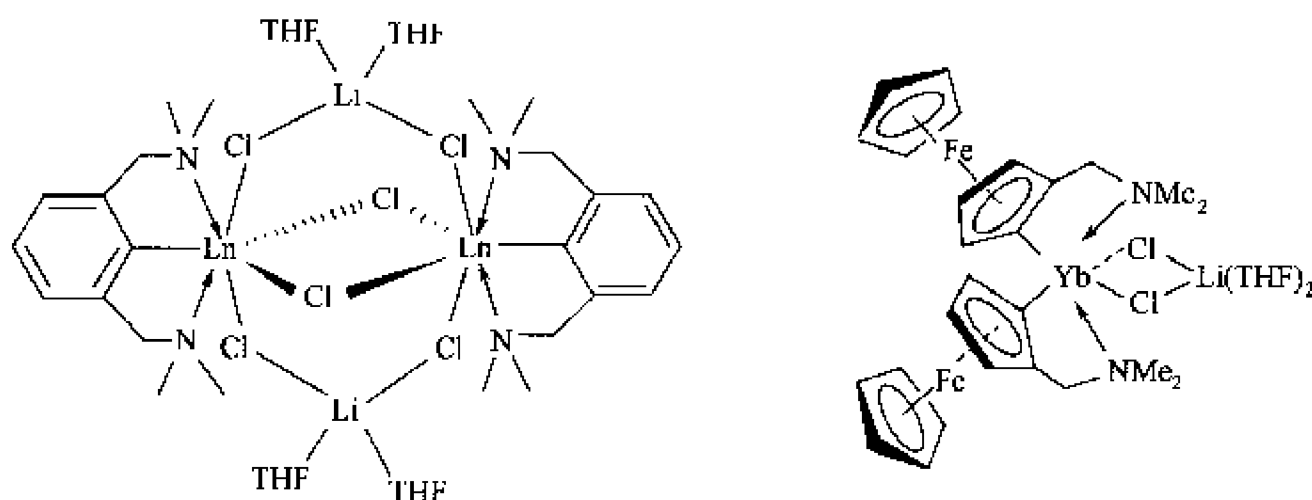
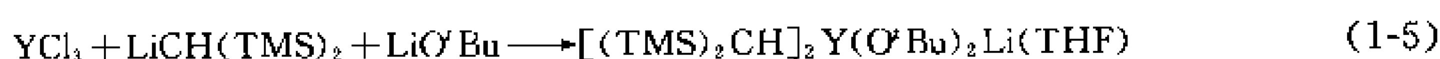


图 1-2 含分子内配位键的芳基稀土金属配合物

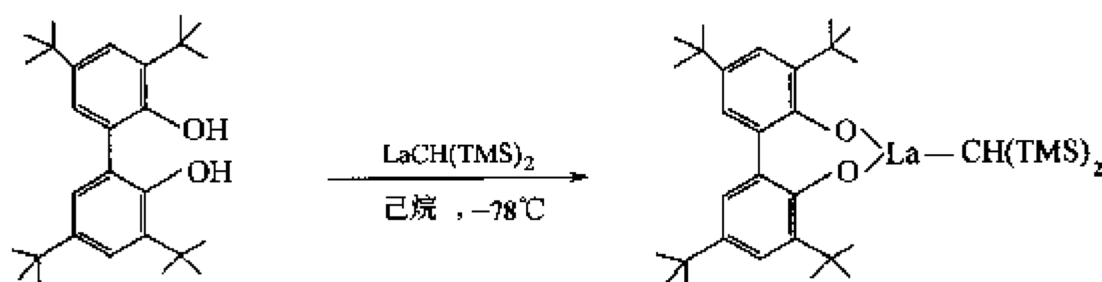
1.2.2.2 烷氧基配合物

由于烷氧基负离子一般通过 η^1 模式与稀土金属离子配位，而三个烷氧基配体远远不能满足稀土金属离子的高电子配位数的要求，因此一般烷氧基稀土金属配合物都以复杂的簇合物的形式存在。从这个方面讲，烷氧基配体不是有效的稀土金属有机配合物的支持配体。但沈之荃等发现由稀土金属烷氧基配合物与烷基铝组成的多组分催化体系，如烷氧基钕-烷基铝体系 $Nd(O^iPr)_3/AlEt_3/Et_2AlCl$ 可以高选择性催化丁二烯等双烯进行顺式聚合，获得高性能橡胶，而其中真正的催化物种可能是烷氧基稀土金属烷基配合物 $[Nd_6Al_3\text{-}(\mu\text{-}Cl)_6(\mu\text{-}Et)_9Et_5(O^iPr)]_2$[33]。因此稀土金属烷氧基配合物的研究具有重要的意义。但目前文献报道的烷氧基稀土金属有机配合物仍然有限，而且一般使用大位阻的烷氧基配体以防止簇合物的形成，简化配合物结构。其中最常用的是异丙氧基(O^iPr)、叔丁氧基(O^tBu)和 2,6-二叔丁氧基苯酚($2,6\text{-}^tBuC_6H_3O$)[见式(1-5)][34]。



$$YCl_3 + LiCH(TMS)_2 + LiO^tBu \longrightarrow [(TMS)_2CH]_2Y(O^tBu)_2Li(THF) \quad (1\text{-}5)$$

Schaverien 等使用大位阻联酚配体还获得了中性酚氧基烷基镧配合物（图式 1-12）[35]。总体上讲，相比于其他配体烷氧基稀土金属有机配合物的研究还显得很不够。



图式 1-12 中性单体酚氧基烷基镧配合物

1.2.2.3 氨基配合物

含氮杂原子配体支持的稀土金属有机配合物化学是最重要的非茂基稀土金属有机配合物，也是当前稀土金属有机化学研究的热点领域之一，国内外都有很多研究组在开展此领域的研究[21]。其中最重要的是双氮配体，包括双氨基、脒基、二亚胺和杂氮冠醚等（图 1-3）（参见第 3 章）。

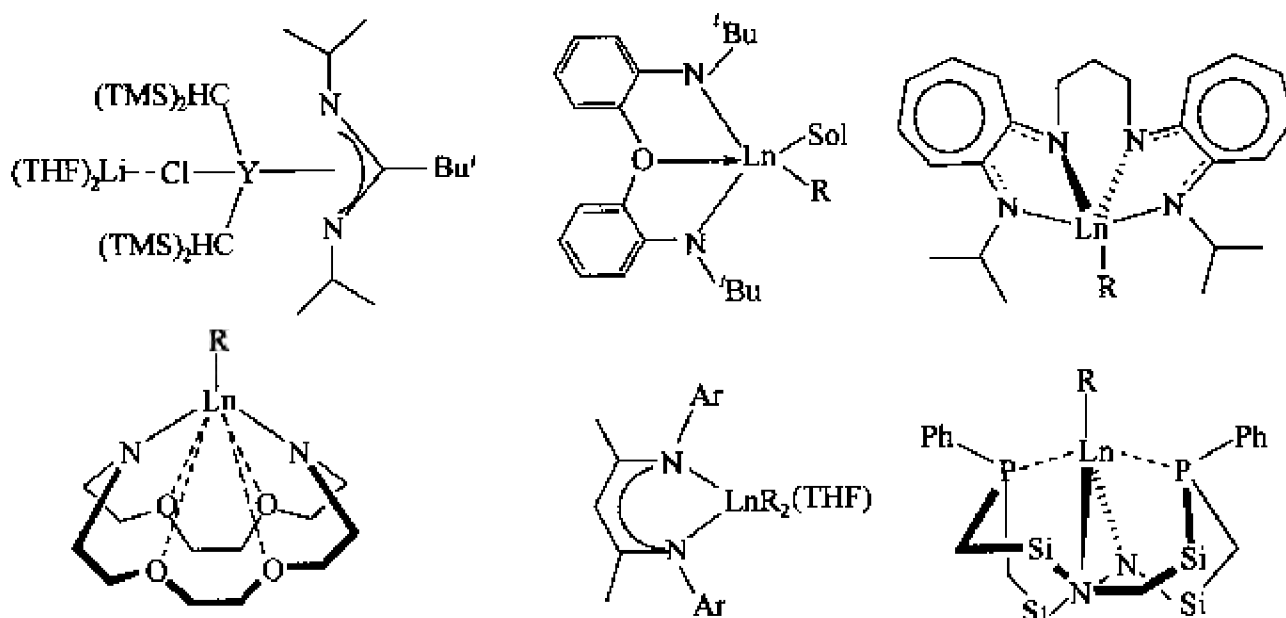
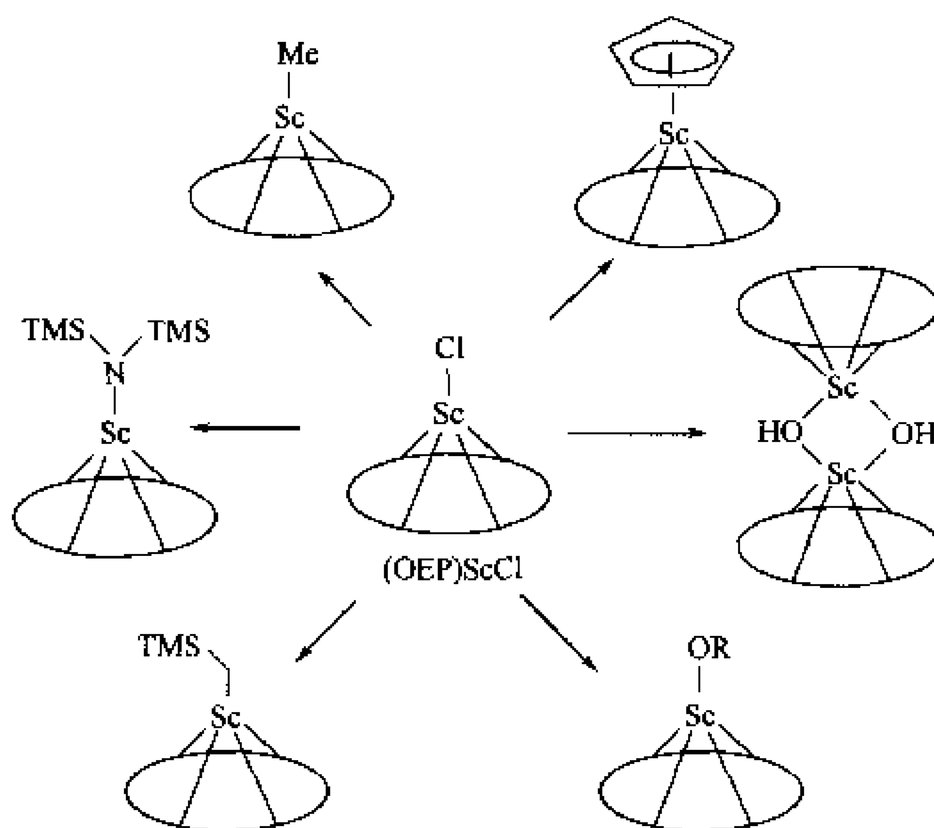


图 1-3 重要的几种双氮配体

卟啉配体是与茂基相似的氮配体，可以获得与茂稀土金属有机配合物非常类似的结果[36,37]，如图式 1-13。

吡咯负离子可以看成是氮杂环戊二烯基，但由于氮原子上同时还存在孤对电子，因此与



图式 1-13 卟啉稀土金属有机配合物

稀土金属离子的配位模式比环戊二烯基复杂。Gambarotta 等人率先将桥联二吡咯和环四吡咯配体作为桥联茂基配体的类似物引入稀土金属有机化学（图 1-4），结果发现所得到稀土金属配合物与相应的茂基配合物有很大差别[38]。

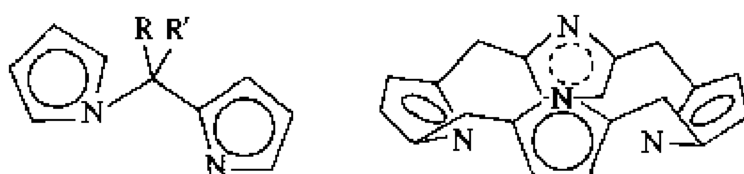


图 1-4 联二吡咯配体和环四吡咯配体

吡咯环一般同时以 η^1 和 η^5 与稀土金属配位，形成多金属核环状配合物。环中心可以络合体积小的配体如卤素离子、氢负离子甚至分子氮，如图 1-5 所示。

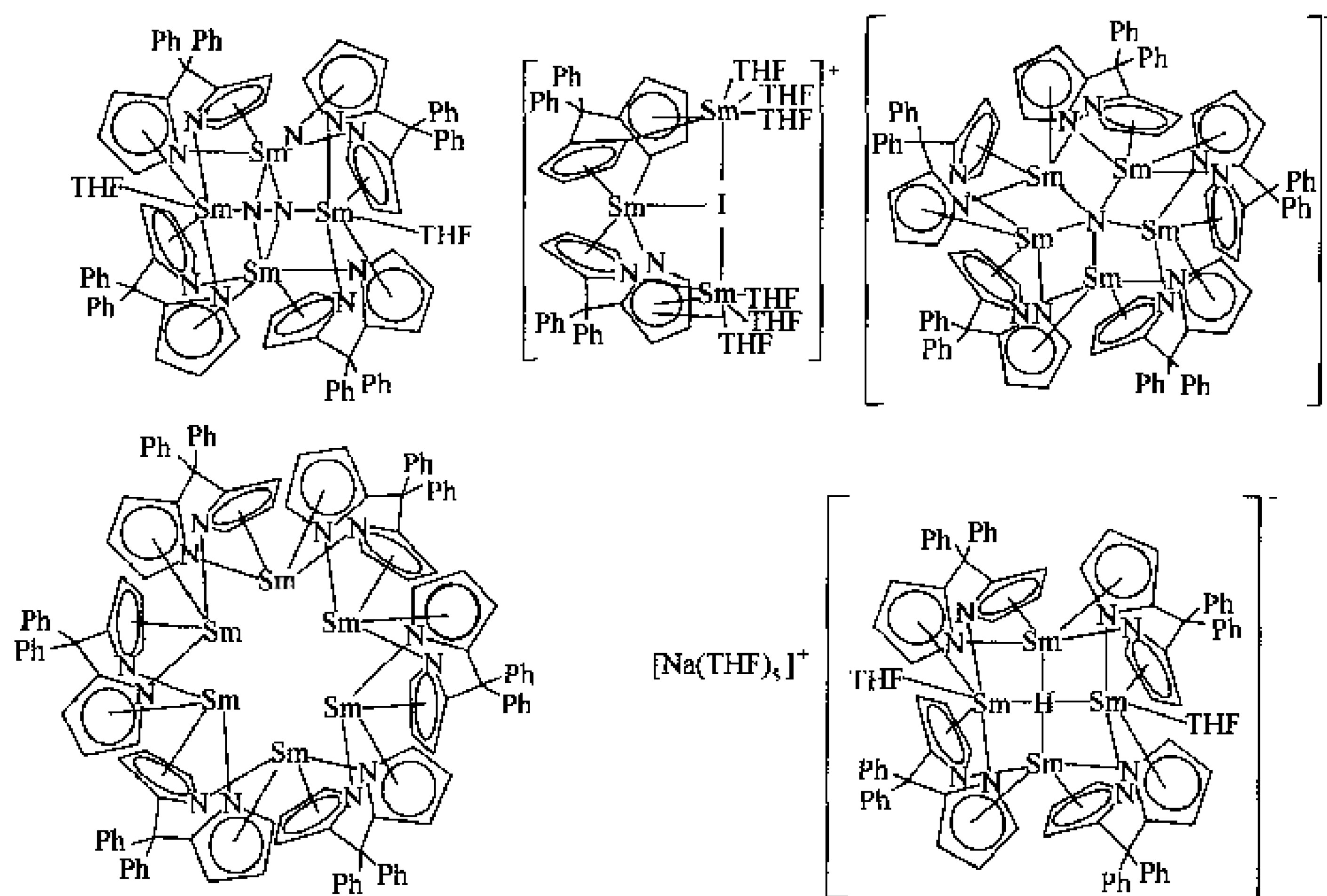
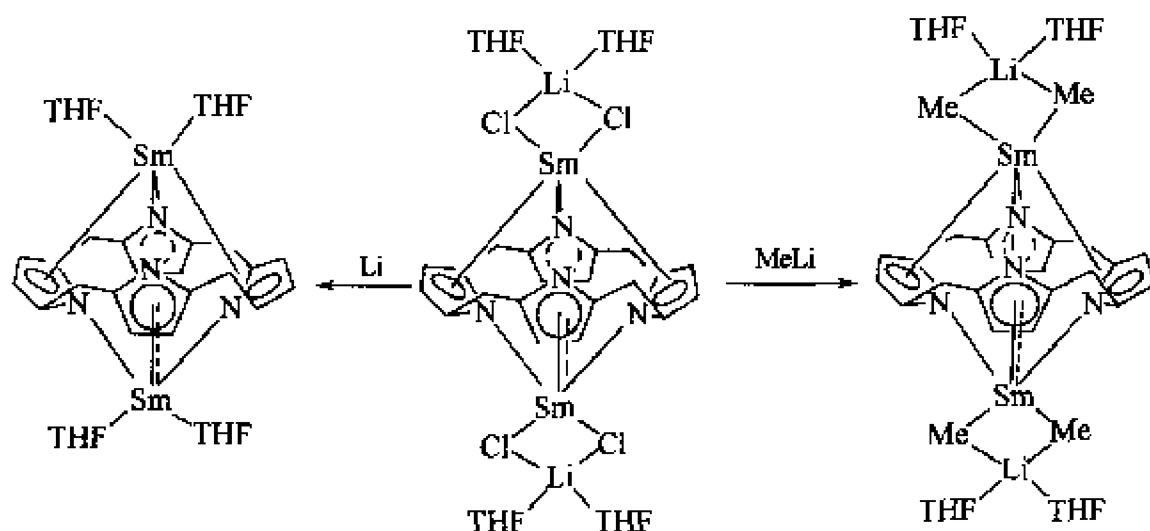


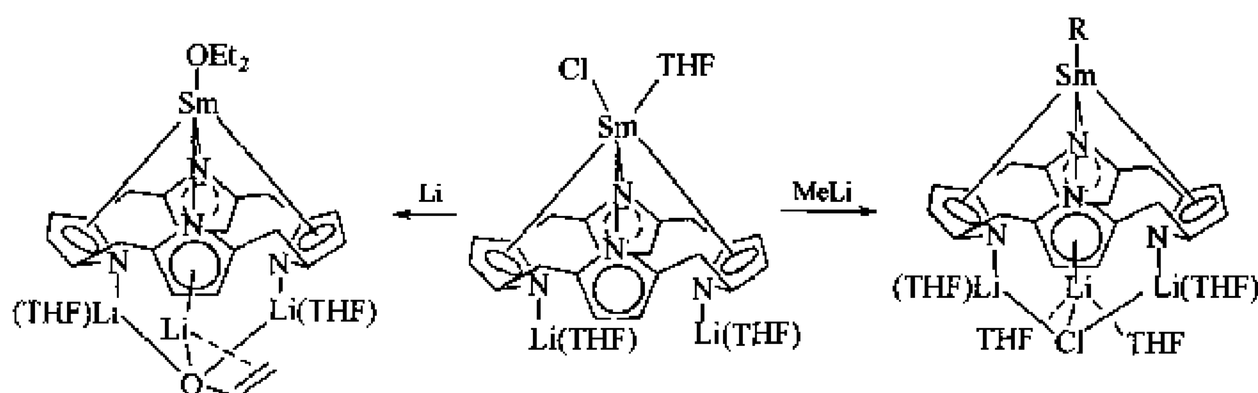
图 1-5 联二吡咯稀土金属大环配合物

而类杯芳烃的环四吡咯配体则可以形成反茂结构的配合物，即配体被金属夹心（图式1-14）[39]。



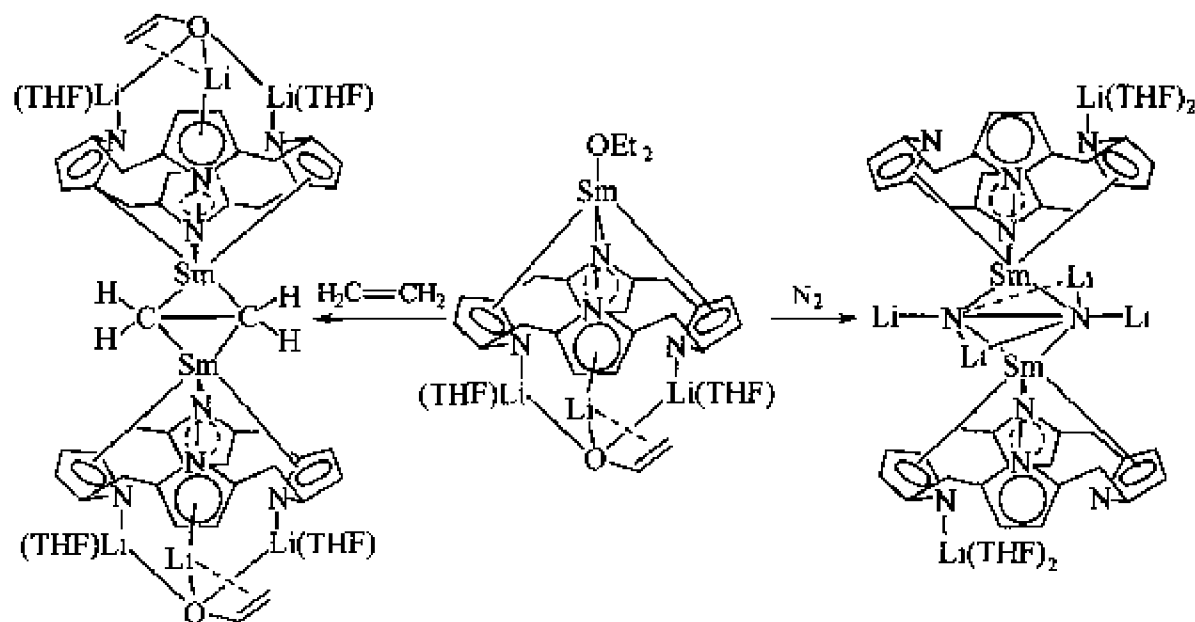
图式 1-14 环四吡咯反茂稀土金属有机配合物

在反茂结构中每个吡咯环也同时以 η^1 和 η^5 与两个稀土金属配位。当稀土金属与配体的摩尔比为 1∶1 时，也可以形成半夹心稀土金属配合物（图式1-15）。多余的两个吡咯基仍然为负离子碱金属盐，因此选用不同的碱金属离子对形成的稀土金属配合物的结构有明显影响。常用的碱金属为锂和钠。



图式 1-15 环四吡咯半夹心稀土金属配合物

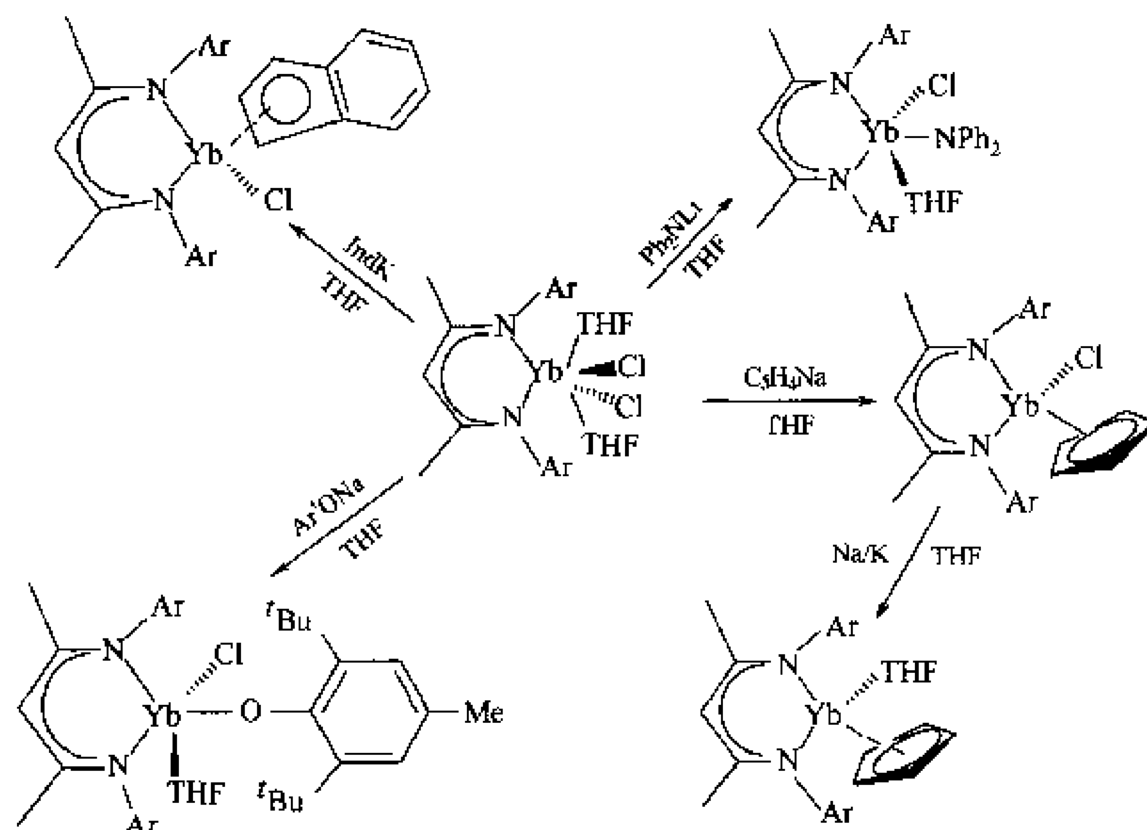
环四吡咯稀土金属有机配合物的轴向 σ 配体的反应性与单茂稀土金属配合物类似，但稳定性更好。而与二茂稀土金属有机配合物相比，则由于它们反应的锥形角很大，活性高，可以活化一些惰性小分子，如乙烯[40]和分子氮[41]（图式1-16）。因此环四吡咯稀土金属有机化学是当前非茂稀土金属有机化学研究中最活跃的方向之一。



图式 1-16 环四吡咯稀土金属有机配合物对小分子的活化

沈琪研究组在国内率先开展了 β-二亚胺基和脒基稀土金属有机化学研究，发现 β-二亚胺稀土金属配合物较好地模拟了茂稀土金属配合物的性质，且稳定性有所提高（图式1-17）。初

步的研究表明这类配合物可以催化苯乙烯、甲基丙烯酸酯等单体聚合[41]（参见第 3 章）。



图式 1-17 β-二亚胺基稀土金属配合物的反应

1.2.2.4 碳硼烷配体

1988 年 Hawthorne 等人[43]率先将碳硼烷配体引入稀土金属有机化学，但更深入系统的研究主要由谢作伟小组和 Hosmane 小组分别开展[44,45]。主要的碳硼烷为 C_2B_4、C_2B_9 和 C_2B_{10}，它们可以形成类烷基的 η^1、类茂基的 η^5、类芳基的 η^6 甚至新型的 η^7 配位模式，金属配合物的结构化学十分丰富（图 1-6）（参见第 6 章）。

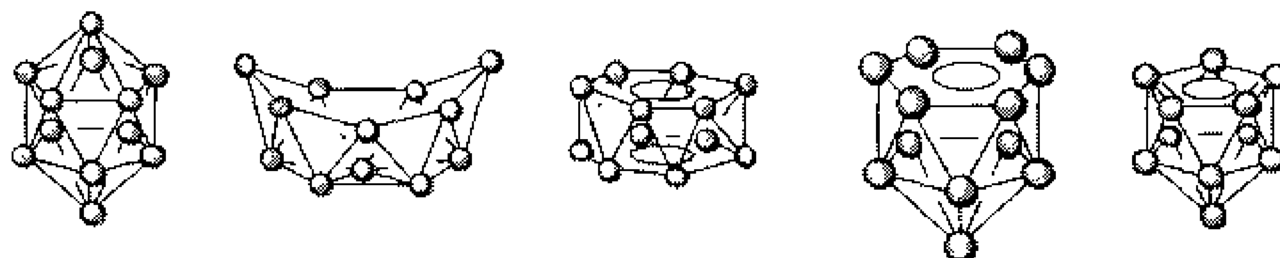
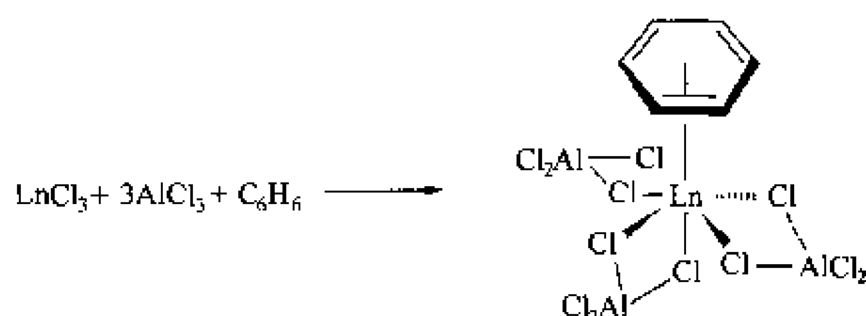


图 1-6 稀土金属有机化学中的 η^1-η^7 碳硼烷配体

1.2.2.5 芳烃稀土金属配合物

芳香环的离域 π 电子与稀土金属离子的作用可能是中性烯烃配体中最强的，因此芳烃稀土金属有机配合物不仅可以稳定存在，而且是目前为止惟一一类可以分离鉴定的零价和一价等非经典低价稀土金属有机配合物，在稀土金属有机化学中占有重要地位（参见第 4 章）[46]。1986 年 Cotton 首次报道使用傅-克反应合成了稀土金属芳基配合物（图式 1-18）[47a]。



图式 1-18 稀土金属芳基配合物的合成

在这类配合物中芳环的电子密度越高配合物越稳定。沈琪等首次成功地合成得到二价多核中性芳烃稀土配合物 $[EuAl_2Cl_8(C_6Me_6)]_4$，配合物是由 $EuAl_2Cl_8(C_6Me_6)$ 单元通过 η^2-Cl 桥相连组成的四聚体[47b]。

在一些稀土金属离子配位不饱和的烷氧基或氨基配合物中也可以观察到芳环离域π电子与稀土金属离子之间的成键作用，如酚氧基配合物[48]和氨基配合物[49]（图 1-7）。

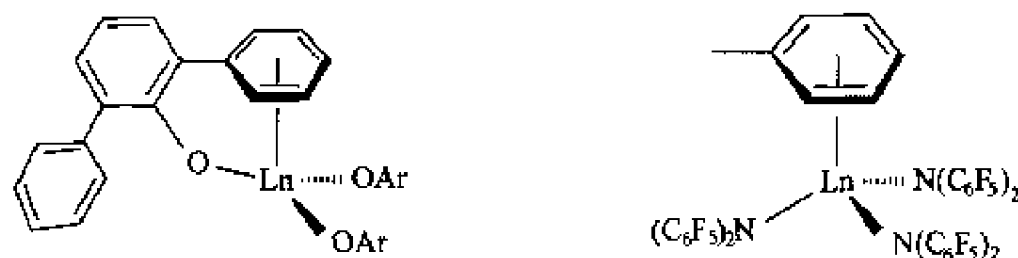
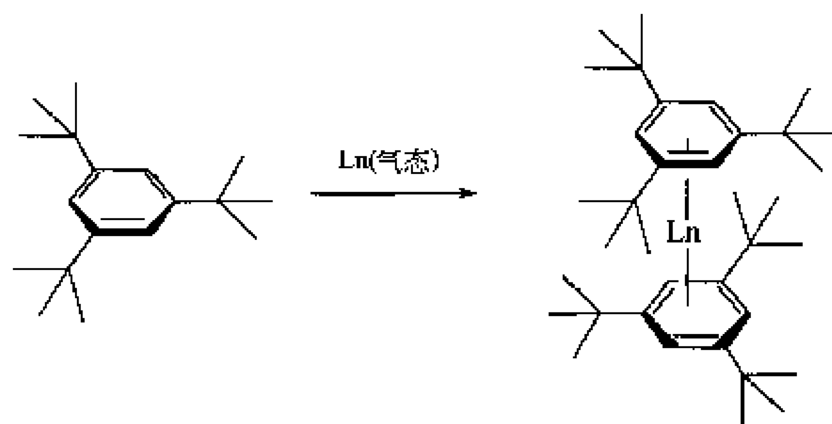


图 1-7　含有稀土金属-芳基π键的烷氧基或氨基配合物

零价稀土金属芳烃配合物是另一类重要的稀土金属有机配合物，一般通过金属原子蒸气在低温下与芳烃反应合成（图式 1-19）[50]。



图式 1-19　零价稀土金属芳烃配合物的合成

第三类重要的稀土金属芳烃配合物是带负电荷的芳环与稀土金属形成的π配合物。这类配合物往往是在强还原条件下形成的芳烃负离子被配位不饱和的稀土金属正离子俘获而形成的，这在 d 区过渡金属有机化学中是难以实现的（图 1-8）[51~53]。

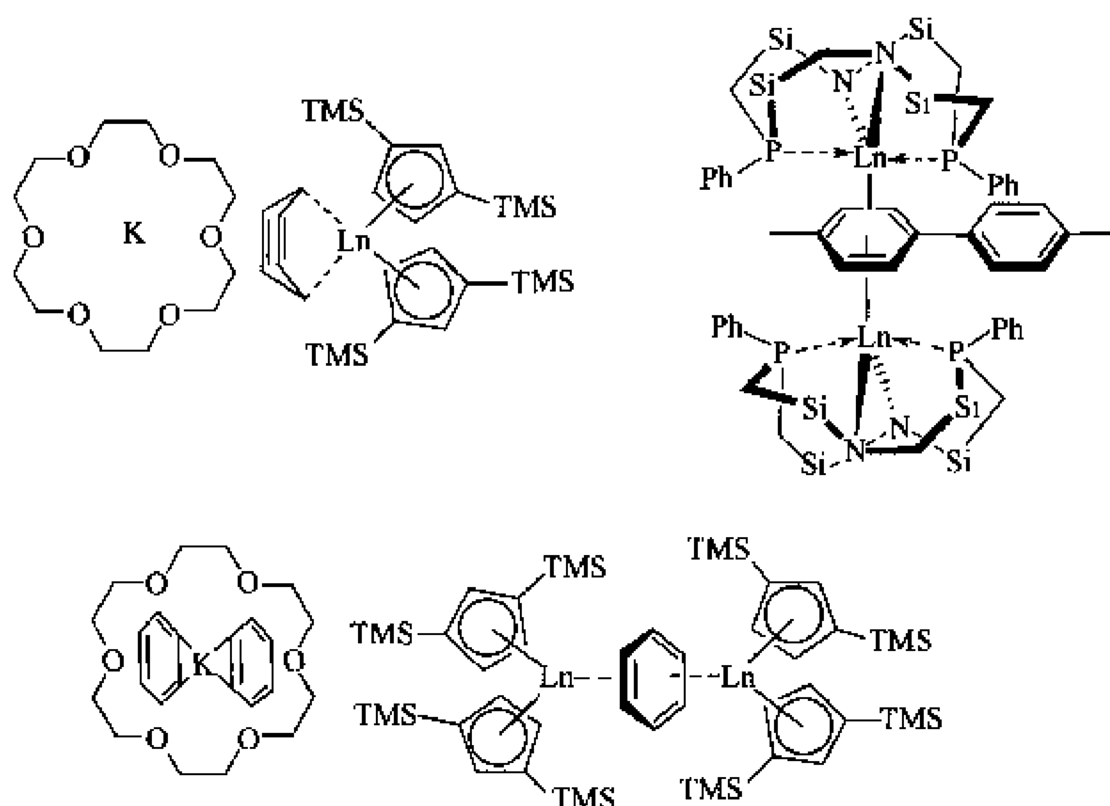


图 1-8　芳基负离子稀土金属配合物

萘和蒽等其他的多环芳香烃不仅可以以 η^6 模式与稀土金属形成配合物，更常见的是以 η^2 模式和 η^4 模式与稀土金属配位[46]。但一般只有在固态中这些不同的配位模式才是可以区分的。

1.2.2.6　环辛四烯稀土金属有机配合物

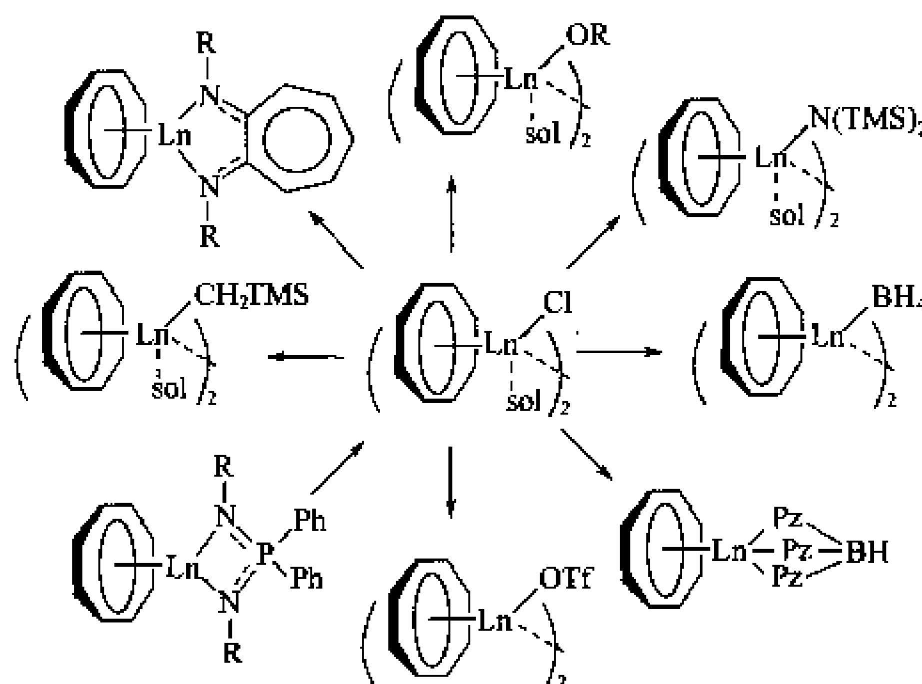
半夹心结构环辛四烯二价稀土金属配合物（C_8H_8）Ln 早在 1969 年就有报道，然而随后环辛四烯稀土金属有机化学一度陷入停顿[54]。近年来，半夹心结构稀土金属有机化学逐步发展，

人们重新认识到环辛四烯双负离子是稳定半夹心结构稀土金属配合物的最有效的配体之一，环辛四烯稀土金属有机化学的研究又重新活跃起来。环辛四烯稀土金属有机配合物的合成主要有两种途径：由稀土金属 σ 配合物与环辛四烯基盐进行复分解反应制备［式（1-6）］。



$$LnX_3 + C_8H_8^{2-} \longrightarrow [(C_8H_8)Ln\text{-}X(sol)]_2 \qquad (1\text{-}6)$$

更重要的途径是由环辛四烯稀土金属氯化物（C_8H_8）LnCl 通过复分解反应合成（图式 1-20）[55]。



图式 1-20　环辛四烯稀土金属配合物的合成

值得指出的是，双环辛四烯铈是目前惟一可以分离鉴定的四价稀土金属有机配合物，尽管有人认为铈仍然是＋3 态而环辛四烯基为－1.5 价（图 1-9）[56～58]。

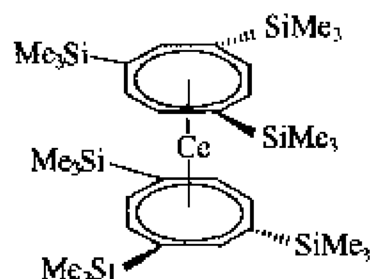


图 1-9　中性的双环辛四烯铈

陈文启研究组在国内率先开展了环辛四烯稀土金属有机化学研究，成功地将环辛四烯基和茂基以及戊二烯等配体结合，获得了许多结构新颖的异配型稀土金属有机配合物[59]（参见第 5 章）。黄祖恩、吴文玲研究组则在烯丙基稀土金属有机配合物方面开展了系统的研究，合成了系列结构独特的稀土金属有机烯丙基配合物[60]（参见第 4 章）。

相比于茂稀土金属有机配合物，除了在催化烯烃和极性单体聚合等方面外，由于研究时间不长，非茂稀土金属有机配合物的反应还缺乏系统的研究，预计这一领域将在近期成为稀土金属有机化学研究的热点之一。

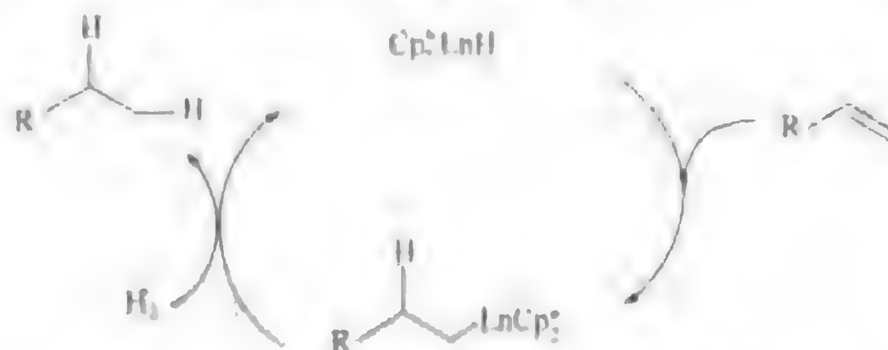
1.3　稀土金属试剂与有机合成

1.3.1　茂稀土金属催化的有机反应

1.3.1.1　催化烯烃氢化

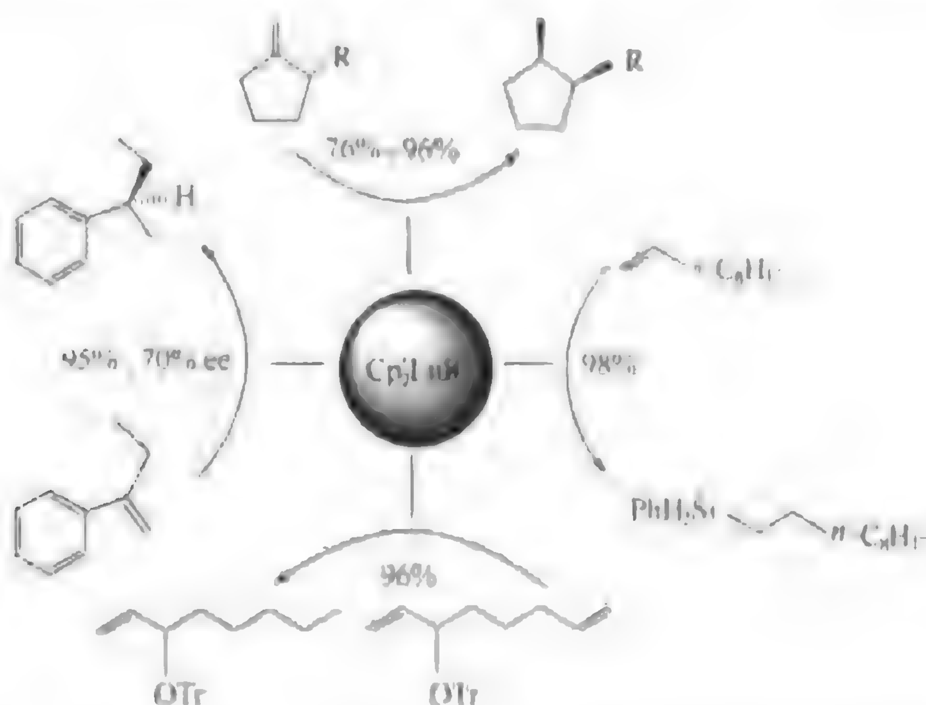
二茂稀土金属有机氢化物是文献报道活性最高的烯烃催化氢化催化剂。据称在常温常压

下，$(C_5Me_5)_2LuH$ 催化1-己烯氢化的转换数高达 1×10[illegible]，而相同条件下，常见的d区过渡金属催化剂的转换数一般小于 5×10[illegible]。茂稀土金属有机氢化物催化烯烃氢化的机理如图式1-21所示。其中的关键步骤为烯烃双键对稀土金属-氢键的插入。



图式1-21 二茂稀土金属氢化物催化的烯烃氢化

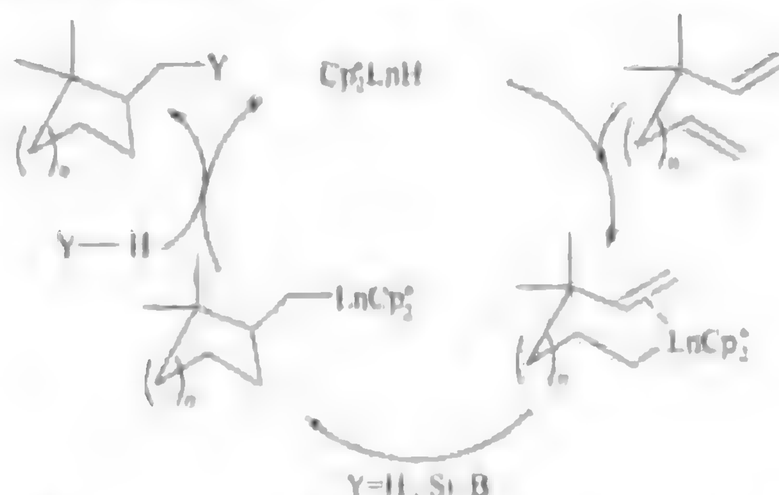
茂稀土金属有机氢化物催化烯烃氢化显示出很高的立体选择性，末端双键的反应速度远远大于中间双键，因此可以实现末端双键的选择性还原。对环内烯烃，双键一般从位阻小的面插入稀土金属-氢键，得到顺式产物。当氢源为硅烷时则可以实现硅氢化[illegible]。Marks等以手性茂稀土金属有机氢化物催化剂实现烯烃氢化的中等程度的不对称控制（图式1-22）[61]。



图式1-22 二茂稀土金属配合物催化的烯烃选择性氢化和硅氢化

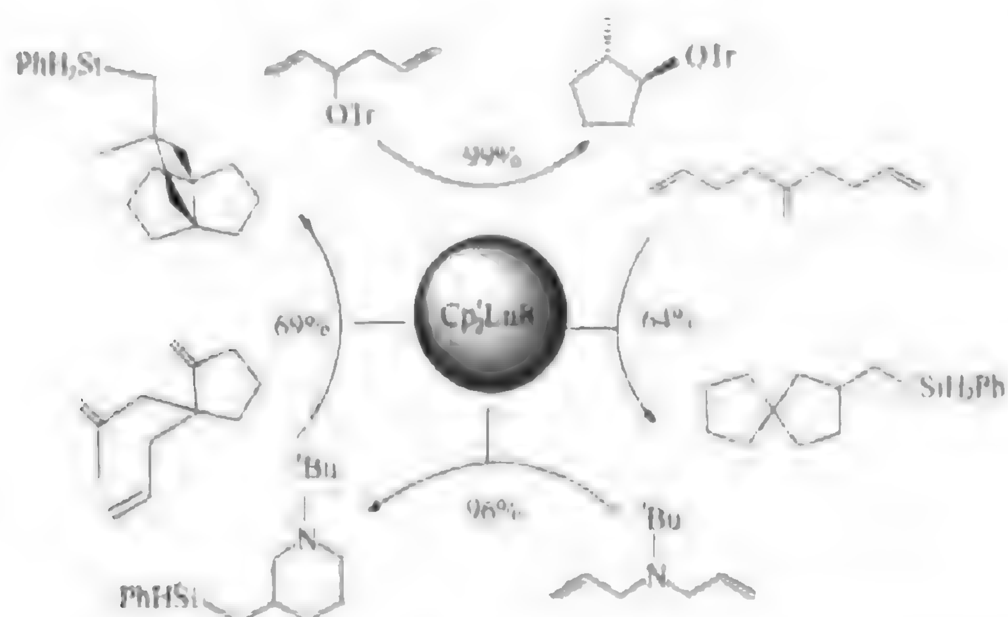
1.3.1.2 催化烯烃环化

当底物烯烃为1,5-末端二烯或1,6-末端二烯时，通过双键的串联插入可以实现环化，形成环戊烷和环己烷类化合物（图式1-23）[illegible]。



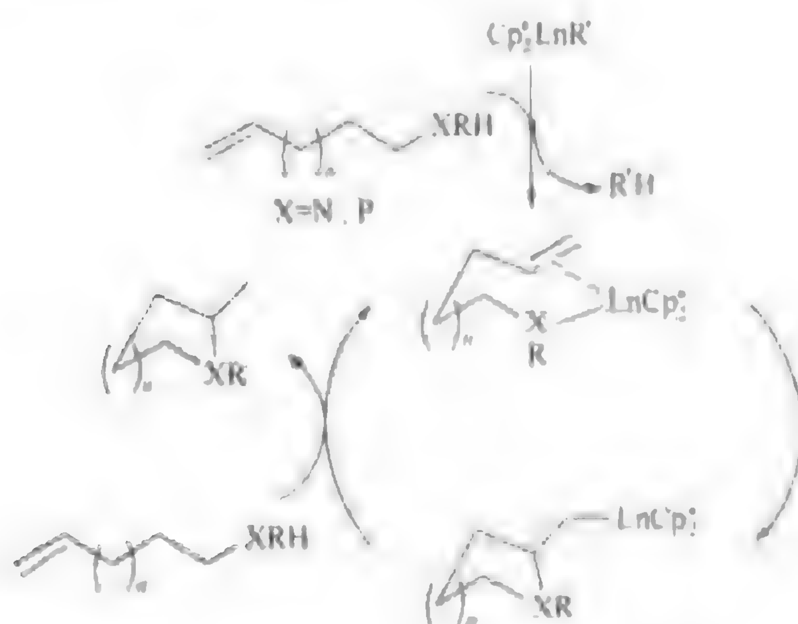
图式1-23 二茂稀土金属氢化物催化的烯烃环化

茂稀土金属烷基配合物催化的双烯环化对合成稠环和螺环体系非常有效（图式1-24）[64]。



图式 1-24　茂稀土金属配合物催化双烯环化合成稠环和螺环

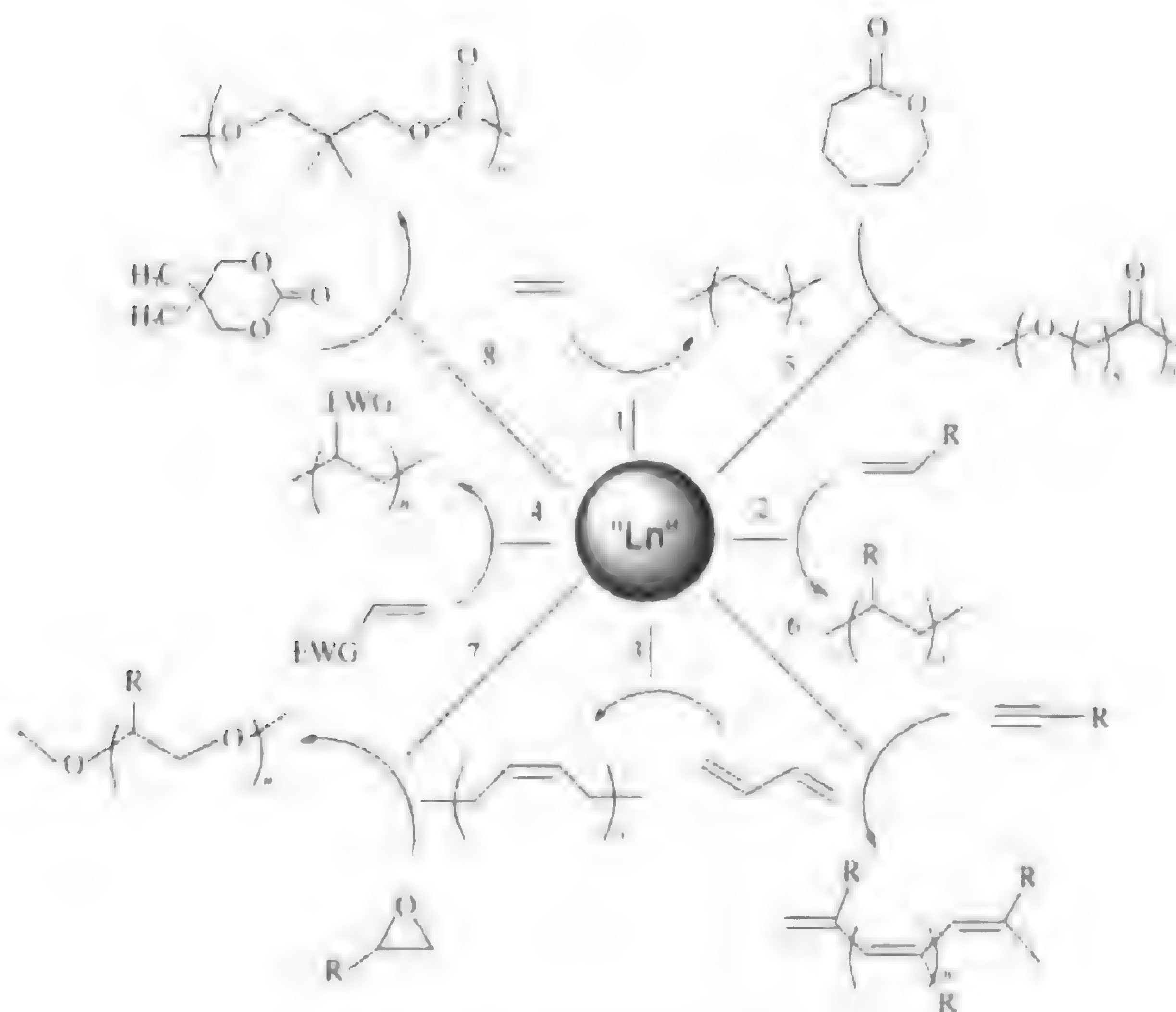
碳-碳双键不仅可以插入稀土金属-碳键，也可以插入稀土金属-氮键或稀土金属膦键实现环胺化或环膦化。末端炔烃的碳-碳叁键也可以插入稀土金属-氢键、稀土金属-碳键和稀土金属-氮键，进行类似的还原或环化反应（图式 1-25）[illegible]。



图式 1-25　茂稀土金属配合物催化的环胺化或环膦化

1.3.1.3　稀土金属有机催化剂催化烯烃和极性单体聚合

稀土金属有机配合物是广谱小分子聚合催化剂，可以催化简单烯烃、官能化烯烃、炔烃、内酯和环氧化合物等多种小分子聚合生成高聚物和共聚物。早在 1960 年就有专利报道稀土金属催化剂可以催化乙烯聚合[illegible]，进一步的研究表明稀土金属催化剂可以使乙烯聚合生成高分子量和高结晶度的线型聚乙烯。同年，沈之荃研究组发现稀土金属配合物-烷基铝体系可以实现丁二烯的高选择性地定向聚合生成顺 1,4-聚丁二烯，并相继发展了基于钕配合物的三组分、双组分和单组分催化体系用于 1,4-丁二烯的定向聚合[illegible]。沈之荃研究组的系统的研究随后又发现了多种稀土金属催化体系，如最近研究成功的杯芳烃稀土金属催化体系[illegible]等都能用于催化末端炔烃、乙烯、苯乙烯、丙烯酸酯、内酯和环氧化合物聚合（图式 1-26）（参见第 9 章）。



图式 1-26 稀土金属配合物催化烯烃聚合

茂稀土金属配合物是非极性 α 烯烃和极性单体如内酯、丙烯酸酯等高活性和高立体选择性聚合的单组分催化剂，而且聚合物的微观结构还可以通过作为催化剂的稀土金属配合物的设计加以控制。Yasuda 小组研究表明二茂稀土金属氢化物和烷基化合物 $(Me_5C_5)_2LnR$ (Ln = Sm, Yb; R = H, Me) 可以高效催化甲基丙烯酸甲酯进行间规活性聚合（rr = 95%），分子量分布窄（M_w/M_n < 1.05），聚合物的分子量高（M_n > 10^5），并提出了茂稀土金属烯醇盐机理。Marks 等报道桥联二茂稀土金属配合物在催化甲基丙烯酸甲酯的聚合时，茂环的手性取代基可以调节聚合物的规整性。如茂环上被新薄荷基 [(+)-neomenthyl] 取代的催化剂给出等规 PMMA，而薄荷基 [(−)-menthyl] 取代的催化剂给出间规 PMMA。

钱长涛研究组发现桥链中含有配位杂原子的桥联二茂型稀土金属配合物，如 *rac*-$O(CH_2CH_2C_9H_6)_2LnR$ 催化甲基丙烯酸酯聚合表现出与非桥联和非配位性桥联二茂稀土金属配合物都不同的特点。不仅所得聚合物的分子量可以高达 M_n > 10^5，而且聚合物的微观立体结构随着聚合温度的变化有明显的改变，甚至可以反转。如当聚合温度从 30℃ 降至 −25℃ 时，以氨基配合物 *rac*-$O(CH_2CH_2C_9H_6)_2YN(TMS)_2$ 为催化剂在 THF 中聚合，聚合物 (PMMA) 的 $rr/mr/mm$ 结构的比例 (%) 从 15/32/53 变为 18/19/63，即从间规结构为主转变为等规结构为主。这种聚合过程中立体选择性反转是已知的其他稀土金属催化剂所不具备的（参见第 2 章）。

单茂稀土金属配合物也可以催化各种末端烯烃聚合，特别是含氮负离子侧链的限定结构单茂稀土金属配合物，如 $Ln[(\eta^5:\eta^1\text{-}C_5Me_4SiMe_2N^tBu)X]_2$ (X = H, 烷基) 可以高活性催化乙烯、苯乙烯和丙烯酸酯等极性单体聚合。单茂烯丙基稀土金属配合物 $[Li(THF)_3]^+[La(C_5R_5)(C_3H_5)_3]^-$ 则可以催化丁二烯定向聚合生成反式聚丁二烯。目前基于稀土金属有机配合物的催化体系仍然是烯烃聚合和极性单体结构可控聚合研究的热点领域之一。

1.3.2 稀土金属试剂参与的有机反应

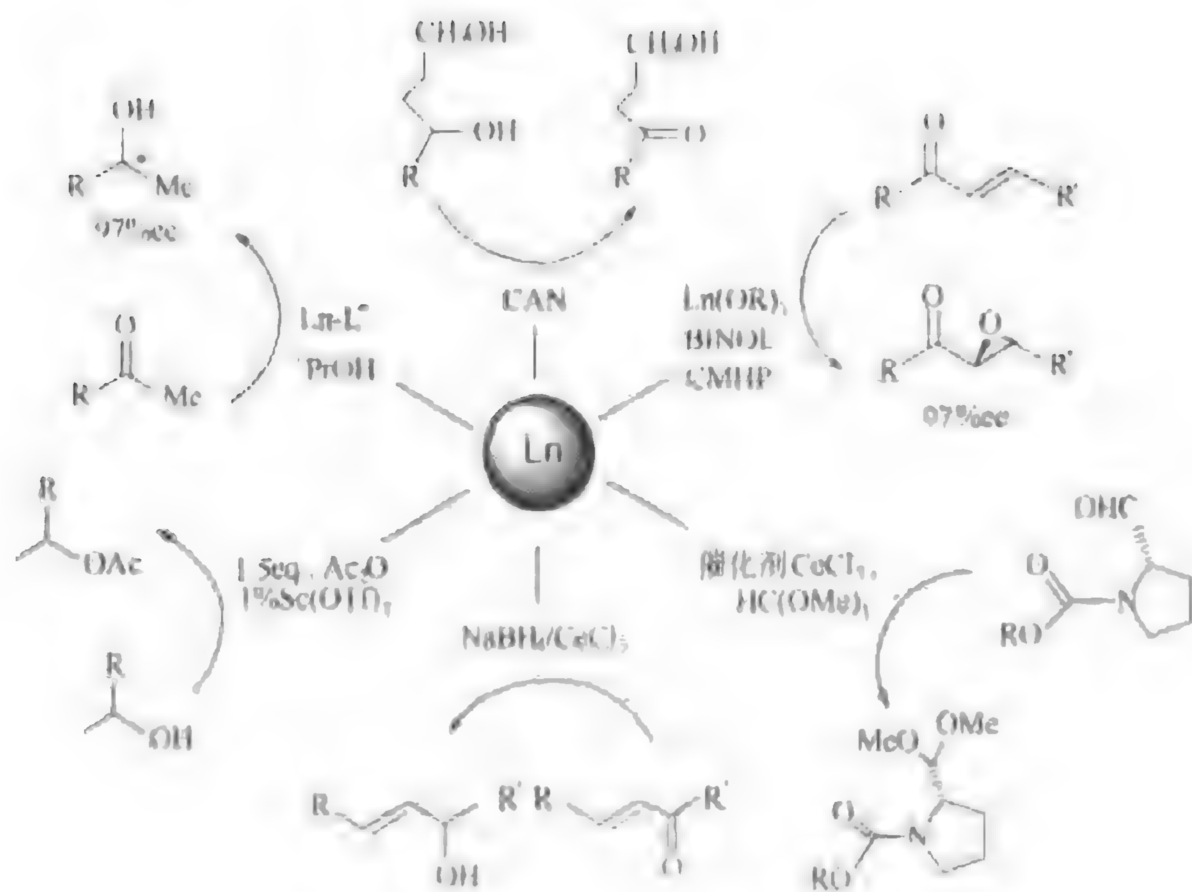
1.3.2.1 稀土金属路易斯酸在有机官能团转换反应中的应用

与典型的主族和副族金属 Lewis 酸相比，三价稀土金属 Lewis 酸有以下几个特点。①在 HSAB 酸碱分类中属于硬酸，排在 Sr^{2+} 和 Ti^{4+} 之间，易于与 O 和 N 等硬碱配体作用，因此，稀土金属 Lewis 酸有很强的亲氧性。②稀土金属离子的配位数可达 8～12，远高于一般的主族元素 Lewis 酸，如 Al^{3+} 等。同时与 d 区过渡金属 Lewis 酸不同，作为各向同性的球体，稀土金属离子 Ln^{3+} 与配体之间的配位键没有方向性，在空间允许的条件下趋于高配位。即电子配位的饱和程度取决于空间位阻。③稀土金属离子的半径较大，Lewis 酸性（Z/r^3，$Z=3$，r 为离子半径）较低，因此中心金属离子与配体之间可以建立起快速的配体配位与解离平衡。这一点是稀土金属 Lewis 酸在许多有机反应中只需催化量而不是化学计量的关键，而且在催化一些含氮底物的反应时催化剂不会失活。④稀土金属离子的配位取决于空间位阻，选择具有适当位阻的配体有可能使得 Lewis 酸中心和碱中心同时存在，即 Lewis 酸碱两性催化剂，如 $Li_nLn(OR)_3(OR)_n$ 等，从而实现单一的 Lewis 酸催化剂难以具备的双重功能。⑤稀土元素共有 17 种，除去放射性元素 Pm，共有 16 个 Lewis 酸性不同的稀土金属离子可供选择，大大提高了获得对一个具体的有机反应具有高效催化作用的催化剂的概率。⑥稀土金属 Lewis 酸有很强的亲氧性，主要应用于含氧和含氮官能团的活化及催化相应的有机反应。⑦传统的用于含氧官能团活化的亲氧性主族和副族金属 Lewis 酸，例如 $TiCl_4$ 和 BF_3 等，往往对水敏感，反应需要在无水条件下进行，且在反应结束后用水淬灭产生大量废渣，造成环境污染。而 $LnCl_3$ 和 $Ln(OTf)_3$ 等稀土金属 Lewis 酸对水稳定，催化的有机反应不需要无水条件，有些甚至可以在水相体系中进行，不仅减少了有机溶剂的使用，而且水相中的稀土金属 Lewis 酸催化剂还可以方便地回收和循环利用。由子具有上述独特性质，稀土金属 Lewis 酸催化剂及其催化的有机反应已经成为当前有机反应方法学和绿色有机合成化学研究领域的热点之一，在包括官能团转换、碳-碳键形成和多组分串联反应（MCR）等各类有机反应中得到广泛的应用，并在化学选择性、区域选择性和非对映及对映立体选择性催化等方面都显示出独特的优越性。

最经典的稀土金属 Lewis 酸参与的有机官能团转换是 Luche 还原，即在 $CeCl_3$ 存在下 $NaBH_4$ 对 α,β-不饱和羰基化合物的选择性 1,2-还原生成烯丙醇类化合物[71]。另外一个经典的稀土金属试剂是硝酸铈铵 CAN [$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$]。CAN 是一个高选择性氧化剂，主要用于氧化苄氢。但作为催化剂在 $NaBrO_3$ 等氧化剂存在下也可以选择性氧化醇生成羰基，特别是在伯醇存在下选择性氧化仲醇是其他氧化试剂难以实现的[72]。最近 Evans 等报道在手性配体存在下稀土金属烷氧基 Lewis 酸碱两性配合物可以高对映立体选择性催化Meerwein - Ponndorf 还原[73]。钱长涛[74]和 Shibasaki[75]等小组报道稀土金属烷氧基 Lewis 酸碱两性配合物可以催化 α,β-不饱和酮的高对映立体选择性环氧化，ee 值可达 97%。羰基的缩醛化和羟基酯化是羰基和羟基保护最常用的策略，稀土金属催化剂则是最有效的羰基缩醛化和羟基酯化催化剂之一（图式 1-27）。稀土金属 Lewis 酸还可以有效地催化多种其他官能团转换反应，如环氧化合物的开环反应等[76]。

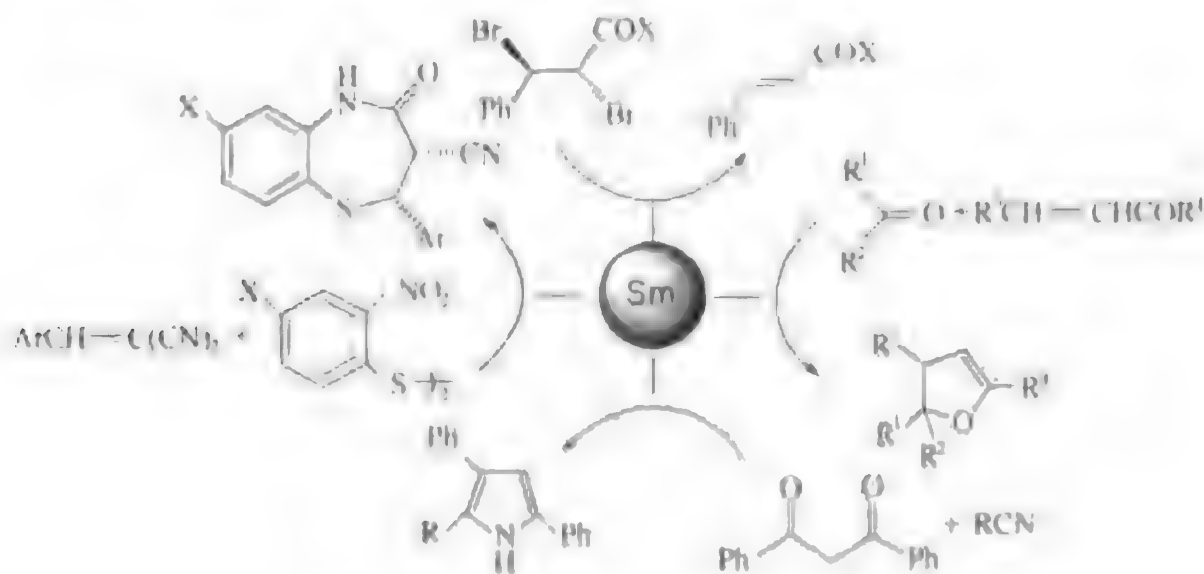
1.3.2.2 稀土金属试剂参与的碳-碳键形成反应

Grignard 类二价和三价稀土金属烷基和芳基氯化物（RLnX，$RLnX_2$）早在 20 世纪 70 年代就被用于有机合成。但在有机合成中更重要的稀土金属试剂参与碳-碳键形成反应是 Molander 等小组发展起来的二碘化钐促进的羰基加成反应，特别是串联的羰基加成反应是



图式 1-27　稀土金属催化有机官能团转换

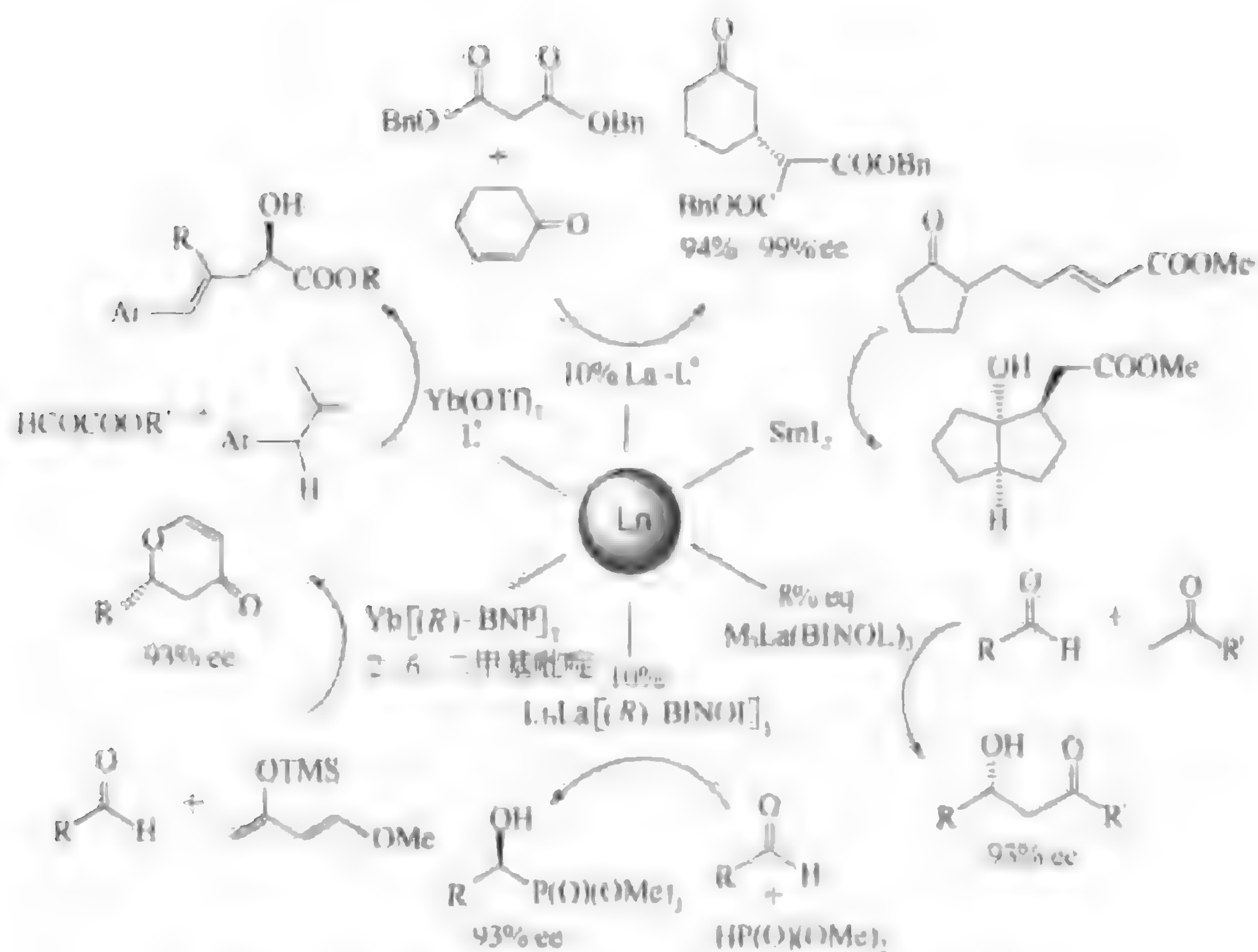
合成螺环化合物的最有效的方法之一。张永敏小组则利用金属钐和二碘化钐等低价钐试剂发展了许多有趣的新型有机反应（图式 1-28）（参见第 11 章）。



图式 1-28　钐促进的有机反应

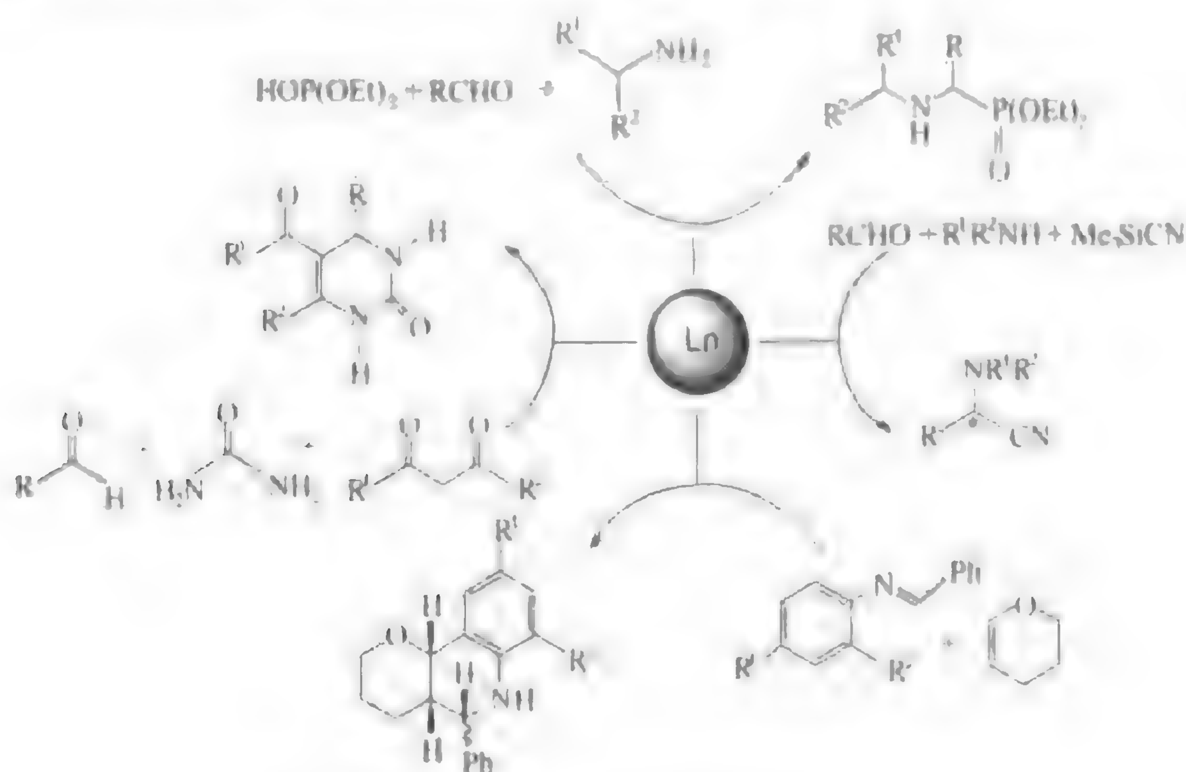
Kobayashi 等小组则系统地研究了稀土金属三氟甲磺酸盐［$Ln(OTf)_3$］等对水稳定的稀土金属 Lewis 酸催化的 Mukaiyama Aldol 反应、Michael 加成反应、Mannich 反应以及环加成反应，发现 $Ln(OTf)_3$ 的催化效率高、反应条件温和，催化剂可以回收并循环使用，催化活性不下降。Shibasaki 等人则模拟酶催化的机理发展了基于联二萘酚配体的稀土金属 Lewis 酸碱两性双金属催化剂 $M_3[Ln(BINOL)_3]$（M＝Li，Na，K）用于催化不对称羰基加成、环加成反应和 Michael 加成反应均取得了优良的诱导效果（图式 1-29）。

钱长涛小组则发展了稀土金属盐和稀土金属烷氧基配合物等稀土金属试剂催化的多组分串联有机反应，如醛、胺与烯醇醚的串联 Mannich 反应，醛、胺和烷基亚磷酸酯膦氢化反应，芳胺、醛和亲核烯烃的三组分杂原子 Diels-Alder 反应，芳香醛，胺和硅腈的硅腈化反应以及 Biginelli 反应等。特别是通过这些方便的一锅法三组分一步缩合可以生成许多具有重



图式 1-29 稀土金属催化的不对称碳-碳键形成反应

要生理活性的氮杂环化合物（图式 1-30）[66,67]（参见第 10 章）。



图式 1-30 稀土金属催化的多组分串联反应

1.4 展望

从第一个茂稀土金属有机配合物合成至今的 50 年时间内稀土金属有机化学逐步趋于成熟。从最初的环戊二烯基及其衍生物的茂基到类似物如环辛四烯、碳硼烷和芳基等碳配体，从 β-二酮和烷氧基等含氧配体到 β-二亚胺、杂氮冠醚、卟啉和吡咯等氮配体；围绕稀土金属配合物的稳定化、反应性能的调控以及在材料、催化和有机合成中的应用等多个方面世界各国的研究小组展开了激烈的竞争。中国是稀土金属资源大国，具有得天独厚的资源优势，

发展稀土金属有机化学并在激烈的国际竞争中占有一席之地是中国稀土金属有机化学家的责任和义务。可喜的是在国家自然科学基金委员会的长期支持下，经过老、中、青三代人的努力，在稀土金属有机化学研究的多个方面都取得了国际公认的成果，部分成果处于国际领先水平。稀土金属有机化学下一个阶段的发展除了继续在上述传统领域深入探索外，更重要的将可能是突破人们对稀土金属有机化学的现有认识在以下方向展开竞争：①新结构配合物，如稀土金属-烯烃、稀土金属-羰基和含金属-金属键的稀土金属配合物等；②基于非稳定价态稀土金属配合物的催化剂和试剂，如高活性、高选择性的单组分烯烃立体规整聚合催化剂、零价和非经典低价态 Nd(Ⅱ)、Dy(Ⅱ) 和 Sc(Ⅰ) 稀土金属试剂；③稀土金属新材料，如MOCVD 薄膜超导材料、光电和磁体材料以及分子器件等。相信国内稀土金属有机化学同仁定会再接再厉，在国家自然科学基金委员会等各部门的支持下，在过去 20 年已取得的成果的基础上，在深度和广度上进一步提高研究水平，为开发中国丰富的稀土金属资源、从稀土金属大国发展成为稀土金属强国做贡献。

参考文献

1 Wilkinson G, Birmingham J M. J Am Chem Soc, 1954, 76: 6210

2 a) Frontiers in Lanthanide Chemistry. Kagan H B, ed. in: Chem Rev. 2002. 102, 1805-2476 Guest

b) Advanced in the Organometallics Chemistry of the Group 3 and Lanthanoid Elements. Lappert M F, Wvans W J, Mingos D M P, eds. in: J Organometallic Chem. 2002. 647

c) Imamoto T. Lantnanides in Organic Synthesis. London: Academic Press, 1994

d) Kobayashi S. Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis. Berlin: Springer, 1999

3 Qian C, Zhu D. Tris (cyclopentadienyl) lanthanum-Sodium Hydride [Analogs]. Leo A, ed. in: Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Paguette: John Wiley and Sons Ltd.

4 Schumann H, Gorlitz F H, Hahn F E, Pickardt J, Qian C, Xie Z. Z Anorg Ally Chem, 1992, 609: 121

5 Evans W J, Gonzales S L, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1991, 113: 7423

6 Evans W J, Davis B L. Chem Rev, 2002, 102: 2119

7 Zhou X, Zhu M. J Organomet Chem, 2002, 647: 28

8 Maginn R E, Manostyrskyj S, Dubeck M. J Am Chem Soc, 1963, 85: 672

9 Evans W J, Wayda A L. Inorg Chem, 1980, 19: 2190

10 Qian C, Xie Z, Huang Y. [1,1-(3-oxa-pentamethylene) bis (cyclopentadienyl)] lanthanide (Ⅲ) chlorides-[O $(CH_2CH_2C_5H_4)_2LnCl$. in: Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry. Vol 6. Lanthanides and Actinides. Series Ed Herrman and Vol. Edelamann F T, ed. The Georg Thieme Publishing Company, 1996. V6, 113

11 Qian C, Zou G, Chen Y, Sun J. Organometallics, 2001, 20: 3106

12 Qian C, Nie W, Sun J. Organometallics, 2000, 19: 4134

13 Deng D, Qian C, Wu G, Zheng P. J Chem Soc Chem Comm, 1990, 880

14 Wang B, Deng D, Qian C. New J Chem, 1995, 19: 515

15 周锡庚等. 待发表结果

16 Sheng E, Wang S, Yang G, Zhou S, Cheng L, Zhang K, Huang Z. Organometallics, 2003, 22: 684

17 Arndt S, Okuda J. Chem Rev, 2002, 102: 1953

18 Siemeling U. Chem Rev, 2000, 100: 1495

19 Xie Z. Acc Chem Res, 2003, 36: 1

20 a) Tardif O, Nishiura M, Hou Z. Organometallics, 2003, 22: 1171

b) Cui D, Tardif O, Hou Z. J Am Chem Soc, 2004, 126: 1312

21 Edelmann F T, Freckmann D M M, Schumann H. Chem Rev, 2002, 102: 1851

22 Hitchcock P B, Holmes S A, Lappert M F, Tian S. Chem Commun, 1994, 2691

23 Westerhausen M, Hartmann M, Schwarz W. Inorg Chim Acta, 1998, 269: 91
24 Bochkarev L N, Stepantseva T A, Zakharov L N, Fukin G K, Yanovsky A I, Struchkov Y T. Organometallics, 1995, 14: 2127
25 Heckmann G, Niemeyer M. J Am Chem Soc, 2000, 122: 4227
26 Deacon G B, Raverty W D, Vince D G. J Organomet Chem, 1977, 135: 103
27 Fedorova E E, Trifonov A A, Bochkarev M N, Girgsdies F, Schumann H Z. Anorg Allg Chem, 1999, 625: 1818
28 Bochkarev M N, Khramenkov V V, Rad' kov Y F, Zakharov L N, Struchkov Y T. J Organomet Chem, 1991, 408: 329
29 Eaborn C, Hitchcock P B, Izod K, Lu Z. Smith J D. Organometallics, 1996, 15: 4783
30 Lin G, Jin Z, Zhang Y, Chen W. J Organomet Chem, 1990, 396: 307
31 Gornitzka H, Steiner A, Stalke D, Kilimann U, Edelmann F T, Jacob K, Thiele K. J Organomet Chem, 1992, 439: C6
32 Hogerheide M P, Grove D M, Boersma J. Jastrzebski J T B H, Kooyman H, Spek A L, Koten G. Chem Eur J, 1995, 1: 343
33 Shen Z. Inorg Chim Acta, 1987, 140: 7
34 Evans W J, Broomhall-Dillard R N R, Ziller J W. Organometallics, 1996, 15: 1351
35 Schaverien C J. Meijboom N, Orpen A G. J Chem Soc Chem Commun, 1992, 124
36 Arnold J, Hoffman C G. J Am Chem Soc, 1990, 112: 8620
37 Arnold J, Hoffmann C G. Dawson D Y, Hollander F J. Organometallics, 1993, 12: 3645
38 Ganesan M, Lalonde M P, Gambarotta S, Yap G P A. Organometallics, 2001, 20: 2443
39 Song J, Gambarotta S. Angew Chem Int Ed Engl, 1995, 34: 2141
40 Dube'T, Gambarotta S, Yap G P A. Angew Chem Int Ed Engl, 1999, 38: 1132
41 Jubb J, Gambarotta S. J Am Chem Soc, 1994, 116: 4477
42 Yao Y M, Zhang Y, Shen Q, Yu K B. Organometallics, 2002, 21: 819
43 Manning M J, Knobler C B, Hawthorne M F. J Am Chem Soc, 1988, 110: 4458
44 Hosmane N S. Zhu D, Zhang H, Oki A R, Maguire J A. Organometallics, 1998, 17: 3196
45 Xie Z. Coord Chem Rev, 2002, 231: 23
46 Bochkarev M N. Chem Rev, 2002, 102: 2089
47 a) Cotton F A, Schwotzer W. J Am Chem Soc, 1986, 108: 4657
b) Liang H, Shen Q, Jin S, Lin Y. J Chem Soc Chem Commun, 1992, 480
48 Deacon G B, Nickel S, MacKinnon P. Tiekink E R T. Aust J Chem, 1990, 43(3): 1245
49 Click D R, Scott B L, Watkin J G. Chem Commun, 1999, 633
50 Cloke F G N, Khan K, Perutz R N. J Chem Soc Chem Commun, 1991, 1372
51 Cassani M C, Duncalf D J, Lappert M F. J Am Chem Soc. 1998, 120: 12958
52 Cassani M C, Gun' ko Y K, Hitchcock P B, Lappert M F, Laschi F. Organometallics, 1999, 18: 5539
53 Fryzuk M D, Love J B, Rettig S J. J Am Chem Soc, 1997, 119: 9071
54 Schaverien C J. Adv Organomet Chem, 1994, 36: 283
55 Edelmann F T. New J Chem, 1995, 19: 535
56 Kilimann U, Herbst-Irmer R, Stalke D, Edelmann F T. Angew Chem Int Ed Engl, 1994, 33: 1618
57 Dolg M, Fulde P. Stoll H, Preuss H, Chang A, Pitzer R M. Chem Phys, 1995, 195: 71
58 Edelstein N M, Allen P G, Bucher J J, Shuh D K, Sofield C D. J Am Chem Soc, 1996, 118: 13115
59 Wen K, Jin Z, Chem W. J Chem Soc Chem Commun, 1991, 680
59 a) 黄祖恩，邱文杰，蔡瑞芳，庄善明，何世辉，范立，卫景德，盛月鸣，吴文玲. 化学学报，1986，44：817
b) Wu W L, Chen M Q, Zhou P. Organometallics, 1991, 10: 98
61 Jeske G, Lauke H, Mauermann H, Schumann H, Marks T J. J Am Chem, 1985, 107: 8111
62 Molander G A, Romero J A C. Chem Rev, 2002, 102: 2161
63 Haar C M, Stern C L, Marks T J. Organometallics, 1996, 15: 1765

64 Molander G A, Dowdy E D, Schumann H. J Org Chem, 1998, 63: 3386
65 Anderson A W, Merckling N G. US 2953531. 1960
66 沈之荃. 均相催化进展. 钱延龙, 廖世健主编. 北京: 化学工业出版社, 327~341
67 Shen Z. Germann-Chinese Bilateral Symposium on Organometallic Catalyats and Olefin Polymerization. Scientific Program, L34, Mulheim, Germany, September 14-18, 2003
68 Yasuda H, Yamamoto H, Yamashita M, Yokota K, Nakamura A, Miyake S, Kai Y, Kanehisa M. Macromolecules, 1993, 26: 7134
69 Giardello M A, Yamamoto Y, Brand L L, Marks T J. J Am Chem Soc, 1995, 117: 3276
70 Shapiro P J, Bunel E, Schaefer W P, Bercaw J E. Organometallics, 1990, 9, 867
71 Luche J L. J Am Chem Soc, 1978, 100: 2226
72 Kanemoto H, Saimoto H, Oshima K, Nozaki H. Tetrahedron Lett, 1984, 25: 3317
73 Evans D A, Nelson S G, Gagne' M R, Muci A R. J Am Chem Soc, 1993, 115: 9800
74 Chen R F, Qian C T, Veries J G. Tetrahedron Lett, 2001, 42: 9837
75 Bougauchi M, Watanabe S, Arai T, Sasai H, Shibasaki M. J Am Chem Soc, 1997, 119: 2329
76 Steel P G. J Chem Soc Perkin Trans 1, 2001, 2727
77 Girard P, Namy J L, Kagan, H B. J Am Chem Soc, 1980, 102, 2693
78 Molander G A. Chem Rev, 1992, 92: 29
79 Molander G A, Harris C R. Chem Rev, 1996, 96: 307
80 Molander G A. Acc Chem Res, 1998, 31, 603
81 Krief A, Laval A M. Chem Rev, 1999, 99: 745
82 Kobayashi S. Eur J Org Chem, 1999, 15
83 Kobayashi S, Manabe K. Acc Chem Res, 2002, 35: 209
84 Shibasaki M, Sasai H, Arai T. Angew Chem Int Ed Engl, 1997, 36: 1236
85 Shibasaki M, Yoshikawa N. Chem Rev, 2002, 102: 2187
86 Ma Y, Qian C, Xie M, Sun J. J Org Chem, 1999, 64, 6462
87 Ma Y, Qian C, Wang L, Yan M. J Org Chem, 2000, 65: 3864

第2章 茂稀土金属有机配合物化学
——桥联及含配位侧链的茂稀土金属有机配合物的合成、结构与反应

2.1 引言

稀土元素原子的电子层结构特征决定了它们具有不同于主族和其他副族元素的独特化学性质。如稀土元素虽然属于副族但主要表现为离子性，不遵守在d区过渡金属元素化合物中普遍适用的18电子规则。除少数几个元素（Ce^{IV}、Sm^{II}、Eu^{II}和Yb^{II}）外，一般只有+3价态化合物能稳定存在。因此d区过渡金属化学中最重要的基元反应如氧化加成和还原消除不能在三价稀土金属化合物中进行。同时，稀土离子的半径大，配位场弱，在酸碱分类上属于硬酸，因此与在d区过渡金属配合物中应用广泛的软碱配体，如有机膦、烯烃及羰基等作用较弱，一般难以形成稳定配合物。虽然稀土金属离子的Lewis酸性不强，但却表现出很强的亲氧性，因此大部分稀土金属有机配合物对水和空气敏感。稀土金属离子的配位数很高，其中半径较大的轻稀土元素离子的配位数一般在8～10，远远高于一般的主族元素。因此，稀土元素的化学性质也不同于主族元素，而是自成一体。稀土元素的这些基本性质造就了独特的稀土金属有机化学。由于稀土金属-碳键有较强的离子键性质，稀土金属离子具有很高的配位数，且往往配位不饱和，因此稀土金属有机配合物不仅对空气和湿气敏感，而且易于发生歧化反应。在稀土金属有机化学研究中一条基本经验是，为获得稳定的稀土金属有机配合物，配体的选择一般遵循两个原则：① 平衡中心金属离子的正电荷；② 同时满足中心金属离子的空间或/和电子配位要求，以阻止歧化反应。因此，尽管用于稀土金属有机配合物的支持配体多种多样，但多电子、大位阻且配位模式多样的环戊二烯基(Cp)及其衍生物（通称为茂基）的应用最为广泛。茂基稀土金属有机配合物的合成、结构及反应性研究也一直在稀土金属有机化学的研究中占主导地位。特别是在稳定含高活性的稀土金属-碳σ键(Ln-C)和稀土金属-氢键(Ln-H)的稀土金属有机配合物方面，到目前为止尚没有找到可以和茂基配体相当的替代物。因此，可以预见在将来很长时间内茂基稀土金属有机配合物仍然是稀土金属有机化学的主要内容。

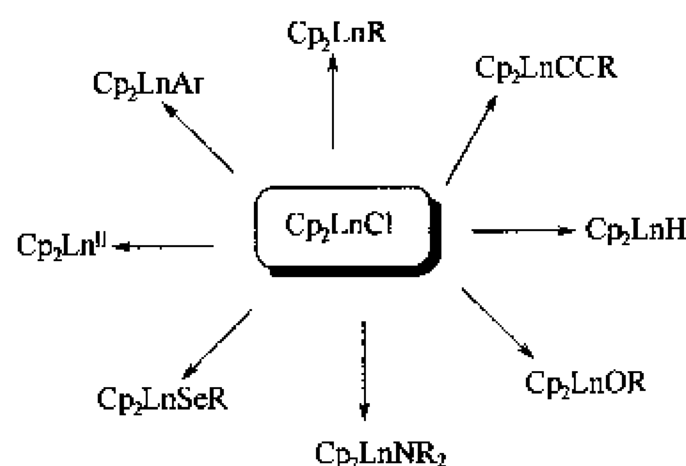
茂稀土金属有机配合物分为三种类型：三茂稀土金属配合物（Cp_3Ln）、二茂稀土金属配合物［$Cp_2Ln(X)$］和单茂稀土金属配合物［$CpLn(X)(Y)$］。三茂稀土金属配合物的结构和性质相对较为简单，早在1954年Wilkinson等人[1]就首次合成得到了三茂稀土金属配合物，但当时并没有引起有机化学家的重视。二茂稀土金属配合物和单茂稀土金属配合物化学比三茂稀土金属配合物丰富得多，但简单的二茂轻稀土金属配合物和单茂稀土

金属配合物的稳定性差，易于发生歧化，生成相应的三茂稀土金属配合物，因此对它们的研究开展得相对较晚。虽然在 1963 年 Maginn 等人[2]就首次报道了二茂稀土金属氯化物的合成，但直到20 世纪 80 年代以二茂稀土金属配合物为主体的茂稀土金属有机化学才逐渐发展起来，并成为金属有机化学研究的热点之一[3~6]。2002 年国际权威化学期刊《金属有机化学杂志》（*J. Organomet. Chem.*）和《化学评论》（*Chem. Rev.*）分别由 Lappert[7]和 Kagan[8]主编一期专集对当前稀土金属化学的研究予以综述报道，其中稀土金属有机化学的重点仍然是茂稀土金属配合物化学。通过对茂环进行修饰，可以调节相应的茂稀土金属配合物的结构、稳定性和反应性能。而通过结构和反应性能的调控，又可以获得具有特定功能的茂稀土金属配合物，如高活性或高选择性的催化剂等。同时，这些研究也可丰富稀土金属有机化学的基础内容。本章结合作者多年的研究工作就通过桥联、配位性侧链以及引人稠环体系等茂基修饰方式获得新型配体，实现茂稀土金属有机配合物的稳定化、选择性合成及结构和反应性能的调控做一综述。

2.2 桥联二茂稀土金属有机配合物的合成、结构及反应

2.2.1 二茂轻稀土金属氯化物的稳定

稀土金属-氯键(Ln-Cl)可以通过复分解反应方便地转变为稀土金属-碳键(Ln-C)、稀土金属-氢键(Ln-H)、稀土金属-氮键(Ln-N)、稀土金属-氧键(Ln-O)以及其他稀土金属-杂原子键(Ln-M)(M = P，As，Ge，Sn 等)，因此二茂稀土金属氯化物(Cp_2LnCl)是合成其他二茂稀土金属配合物的主要前体（图式 2-1)。



图式 2-1　二茂稀土金属配合物的合成

但二茂稀土金属氯化物稳定性较差，特别是活性高且价格便宜的轻稀土金属，由于离子半径大，很容易歧化生成配位更饱和的三茂稀土金属配合物［式（2-1)］。

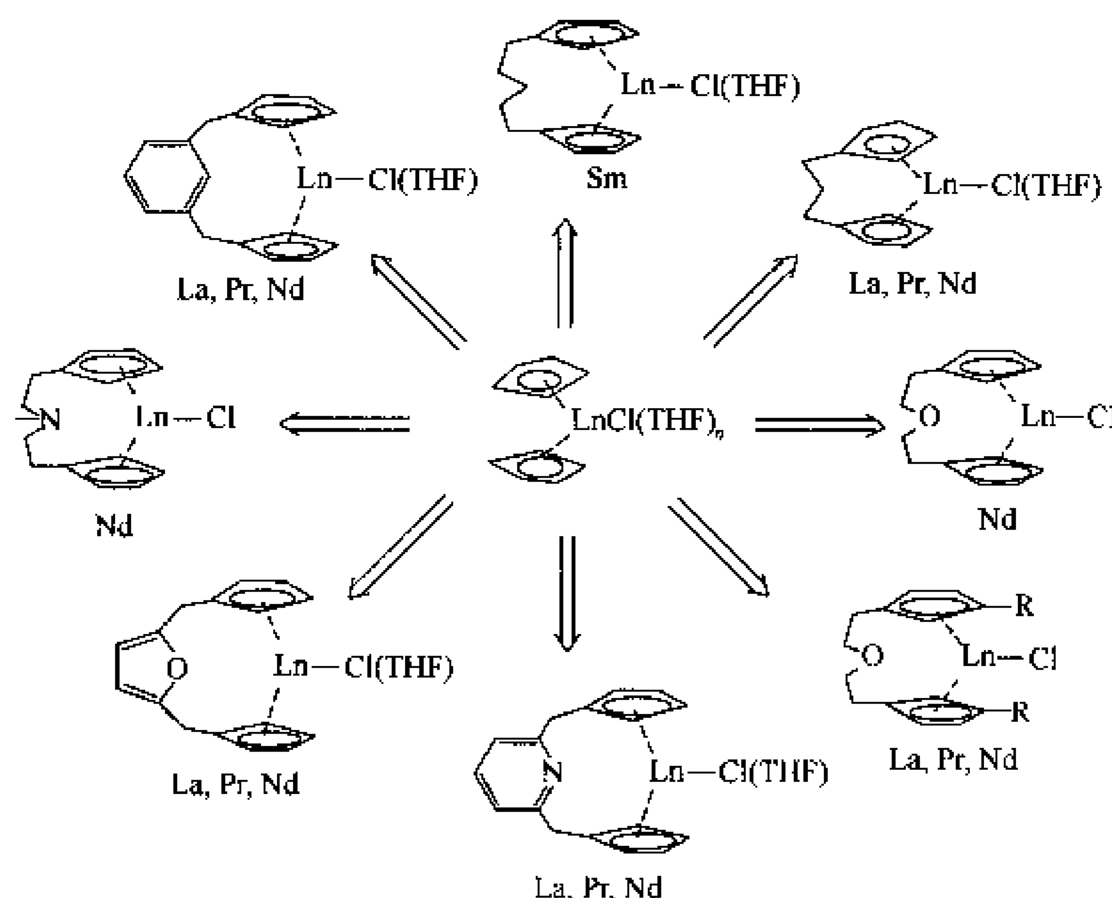


$$Cp_2LnX \rightleftharpoons Cp_3Ln + CpLnX_2 + LnX_3 \tag{2-1}$$

因此，解决二茂稀土金属氯化物的稳定化问题一直是茂稀土金属有机化学研究中的重要课题。

如前所述，稀土金属离子属于硬酸，稀土金属-碳键的离子性强，负碳离子配体的自由度很大；同时稀土金属离子的半径大，配位数高，在一般稀土金属配合物中往往配位不饱和。这两者都会使相应的茂稀土金属配合物易于发生歧化反应。因此要稳定二茂稀土金属配合物，要么提高中心金属离子的电子或空间配位饱和程度，要么减小配体的运动自由度。文献报道最多的方式是采用大位阻环戊二烯基配体，如五甲基环戊二烯基（$Me_5C_5^-$），以满足

稀土金属离子的空间配位要求。五甲基环戊二烯基配体在茂稀土金属有机配合物中的成功应用，极大地推动了稀土金属有机化学的发展。其他大位阻的取代环戊二烯基，如叔丁基环戊二烯基[$({}^tBu)_nC_5H_{5-n}^-$]和三甲基硅基环戊二烯基[$(Me_3Si)_nC_5H_{5-n}^-$]也常用于茂稀土金属有机配合物的研究。几乎与五甲基环戊二烯基被引入稀土金属有机化学的同时，钱长涛研究组基于减小环戊二烯基运动自由度的思想，设计了系列桥联双环戊二烯基配体，并成功地应用于二茂稀土金属有机化学的研究（图式 2-2）。

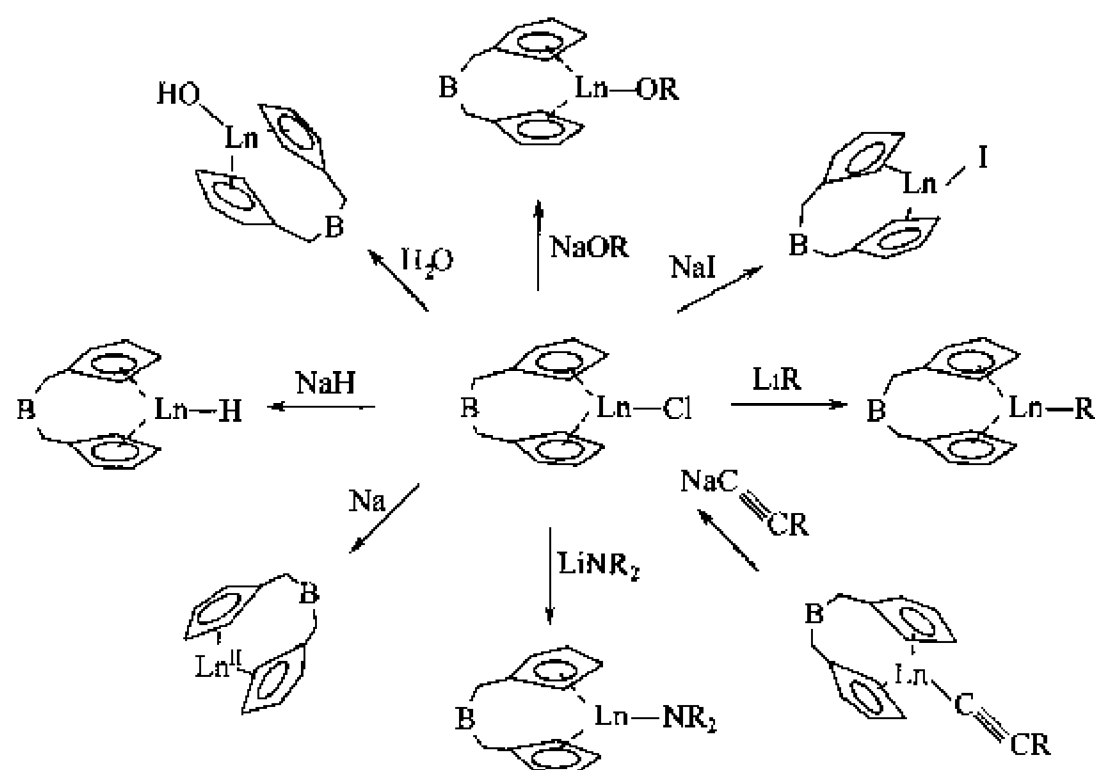


图式 2-2　桥联双环戊二烯基对二茂轻稀土金属配合物的稳定化

桥联双环戊二烯基的应用不仅成功地稳定了二茂轻稀土金属配合物，而且形成了独特的桥联茂稀土金属有机化学。与非桥联大位阻环戊二烯基配体不同，桥联配体对二茂稀土金属氯化物的稳定化作用与桥链的刚性相关。当桥链长度为三个亚甲基时就可以成功地稳定半径最大的稀土金属镧的二茂氯化物[9,10]。而五亚甲基桥链的柔性大，其桥联双环戊二烯基对二茂稀土金属氯化物的稳定作用与简单环戊二烯基没有多大区别，只能稳定中稀土金属和重稀土金属的二茂氯化物[11]。当五原子桥链中心含有配位性杂原子，如氧原子或氮原子时，由于杂原子可以和中心金属离子形成分子内配位键从而构成刚性结构，因此也可以稳定一部分二茂轻稀土金属配合物[12,13]。当在长链的桥中引入刚性结构后，如苯环、呋喃环或吡啶环等，相应的桥联双环戊二烯基配体就可以有效地稳定包括镧在内的二茂轻稀土金属氯化物[14~16]。基于桥链中含有配位杂原子的桥联双环戊二烯基配体的二茂稀土金属有机配合物的稳定性和反应性能比相应的不含配位性桥链的桥联双环戊二烯基稀土金属二茂配合物有明显提高。

以这些桥联二茂稀土金属氯化物为前体可以方便地合成多种相应的二茂稀土金属衍生物，包括高活性的稀土金属烷基配合物和氢化物。含有配位杂原子桥链的桥联双环戊二烯基稀土金属氢化物甚至可以直接由相应的氯化物与氢化钠反应制备（图式 2-3）。

单原子桥联结的两个环戊二烯基配体也被应用于二茂稀土金属配合物的研究，其中文献报道较多的是硅桥联二茂稀土金属有机配合物（图 2-1）。



图式 2-3 桥联二茂稀土金属衍生物的合成

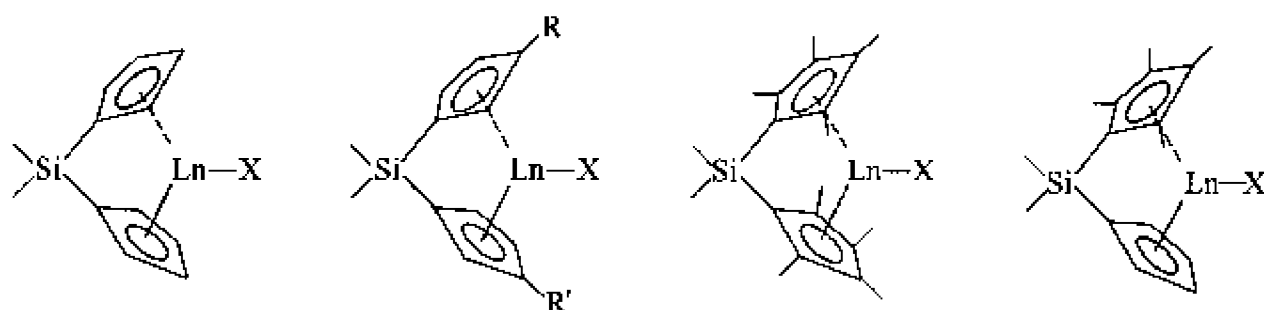


图 2-1 硅桥联二茂稀土金属有机配合物

2.2.2 桥联二茂稀土金属有机配合物的结构特征与调控

元素组成相同的桥联二茂稀土金属有机配合物可能形成至少三种不同结构：螯合的弯曲金属茂结构（Ⅰ）、金属桥配位结构（Ⅱ）和多金属聚合结构（Ⅲ）（图 2-2）。

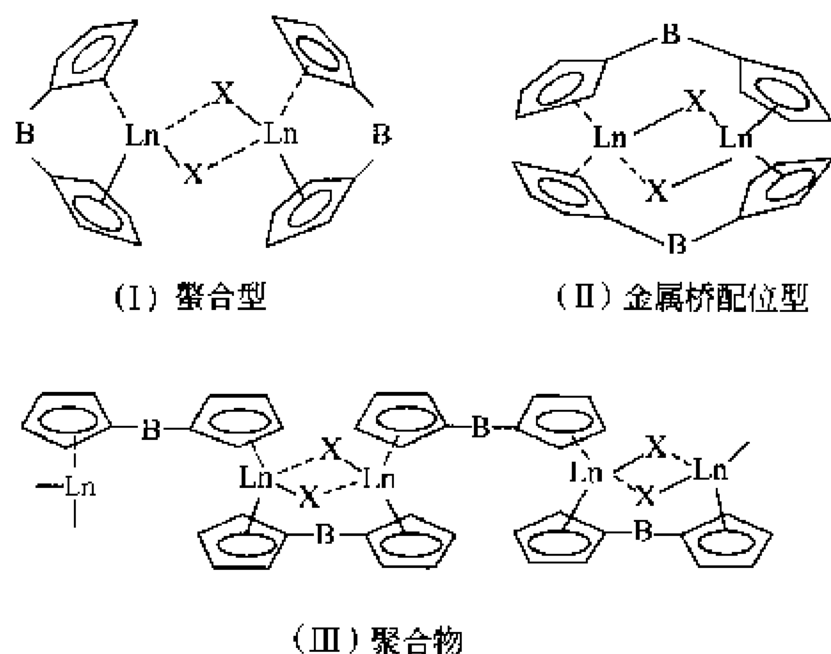
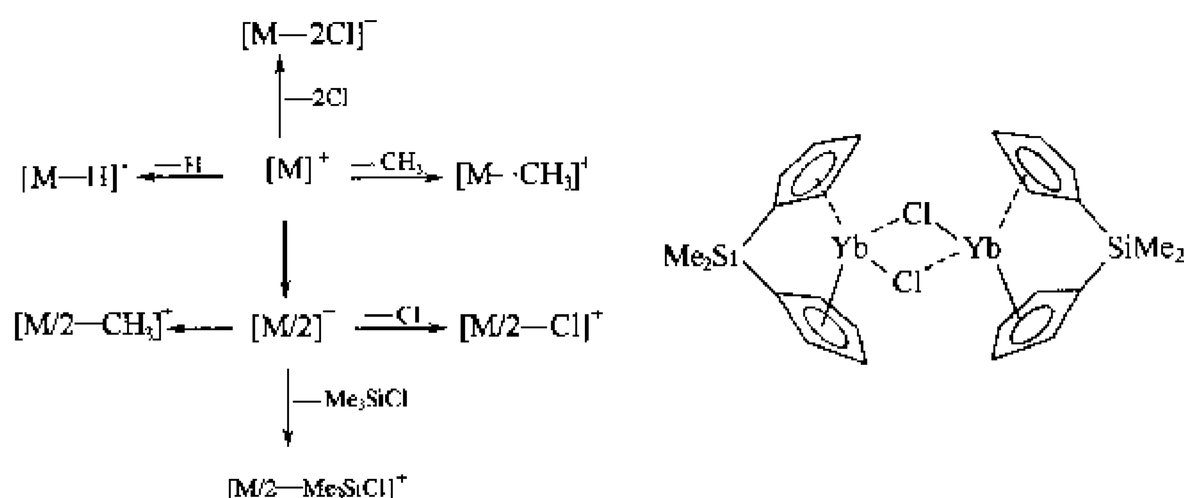


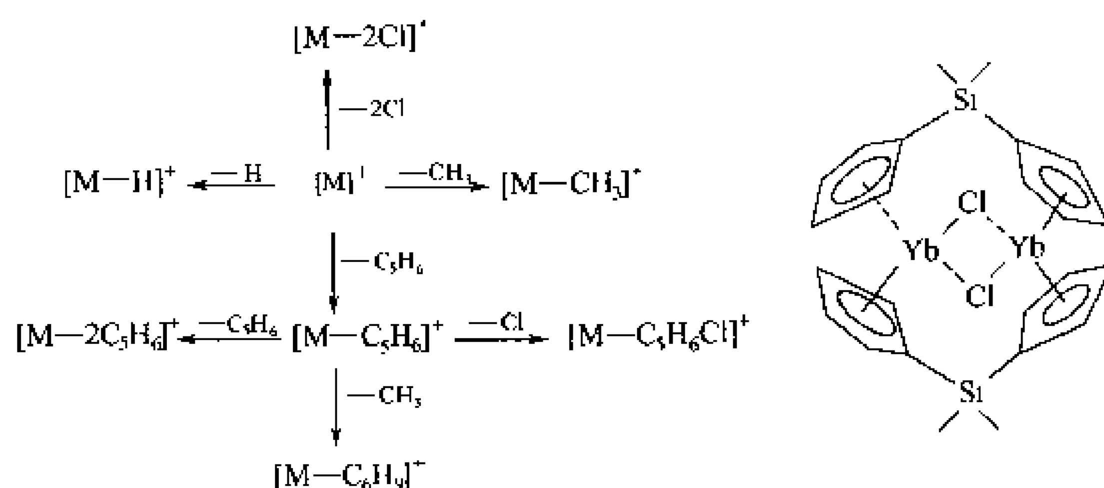
图 2-2 桥联二茂稀土金属有机配合物的可能结构类型

X 射线单晶衍射分析是区分不同结构的权威手段，但适合 X 射线单晶衍射分析的单晶的生长较为困难。相比之下，质谱则是区分上述不同结构的有效且方便的手段。Fischer[17] 以二甲基硅桥联双环戊二烯稀土金属氯化物为例，详细地研究了螯合型（图式2-4）和金属桥配位型（图式 2-5）桥联二茂稀土金属有机配合物的质谱裂解规律。螯合结构一般给出单

体分子碎片峰，并在整个质谱上主要表现为单核单体分子的裂解特征。而在金属桥配位结构配合物的质谱上不会出现单金属单体碎片，但有丰富的双金属碎片。

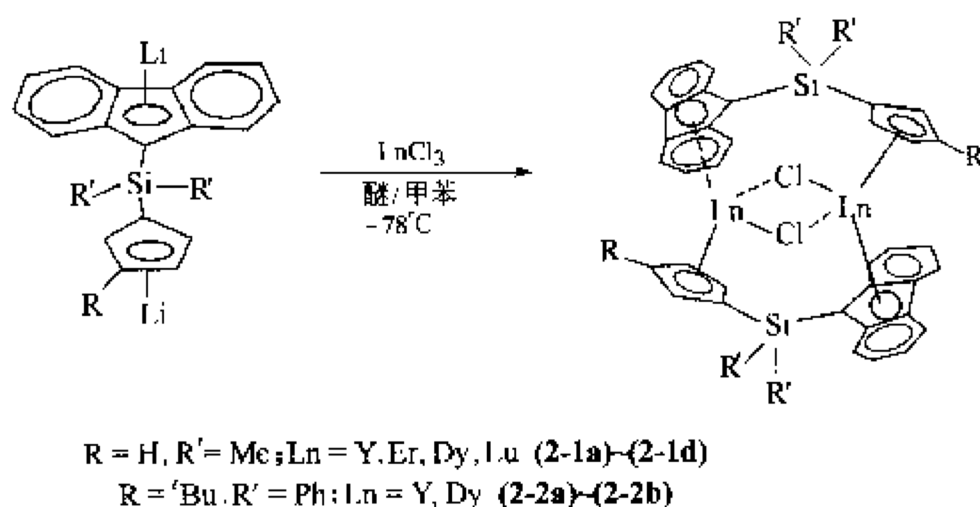


图式 2-4 $[Me_2Si(C_5H_4)_2YbCl]_2$ 螯合结构的质谱裂解规律



图式 2-5 $[Me_2Si(C_5H_4)_2YbCl]_2$ 金属桥配位结构的质谱裂解规律

桥联的两个茂基与稀土金属离子的立体匹配程度，即两个茂环之间的夹角与稀土金属离子的半径大小，决定哪种结构优先形成。而选择不同的桥链就可以调节两个茂环之间的二面角，从而调控相应的二茂稀土金属配合物的结构。如钱长涛研究组报道二烷基硅桥联环戊二烯基芴基锂与三氯化稀土金属化合物反应时形成了金属桥配位结构的双核二茂稀土金属氯化物(**2-1a**)～(**2-1d**)、(**2-2a**)～(**2-2b**)，如图式 2-6[18]。这些配合物的结构不仅可以从其质谱上得以确定，而且得到了 X 射线单晶衍射结构分析的进一步证实（图 2-3）。由于茂环的屏蔽作用，虽然金属桥配位结构的双核二茂稀土金属有机配合物一般都为中性和非溶剂化的，但反应活性往往很低。



图式 2-6 配合物$[Me_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)LnCl]_2$ 的形成

但当硅原子被碳原子取代时，由于碳原子的半径较小，两个桥联的茂环之间的二面角减

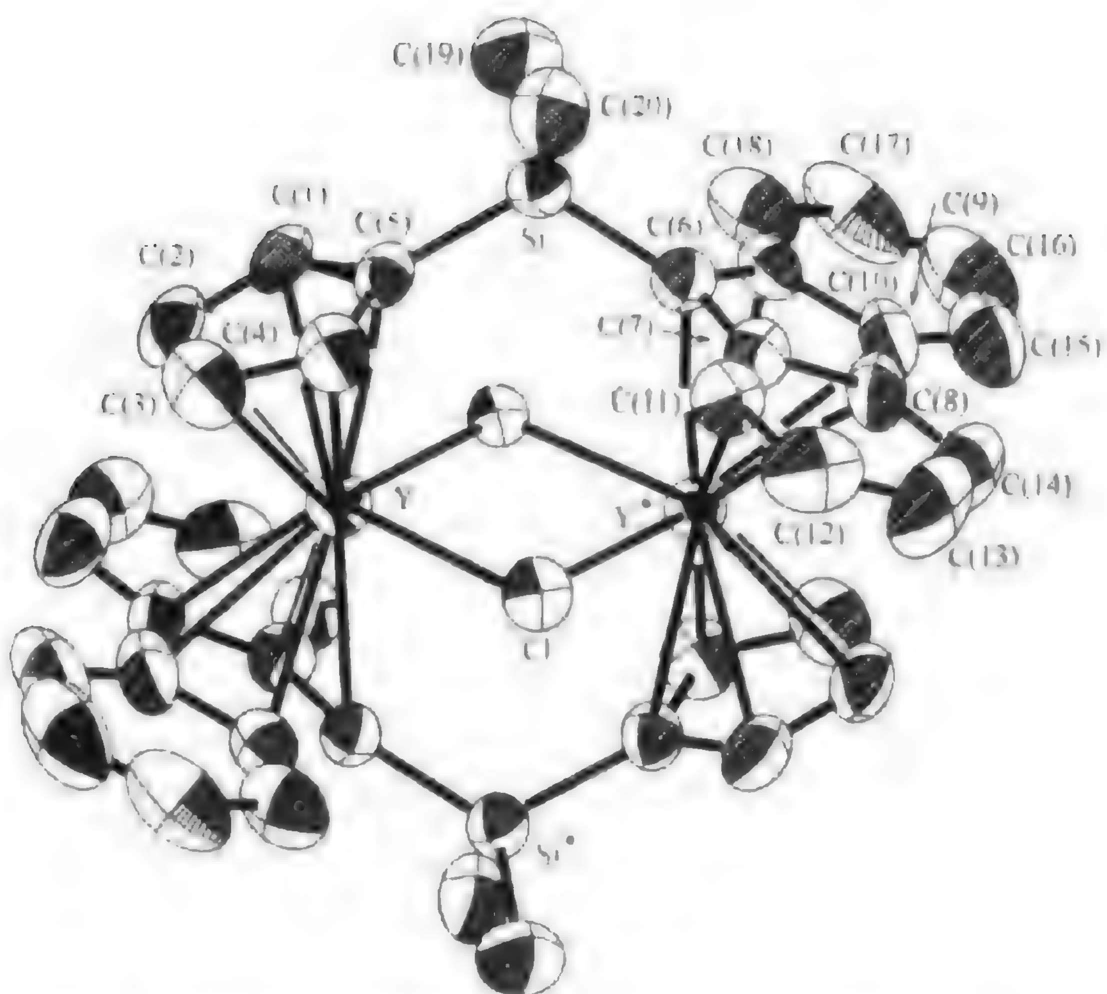
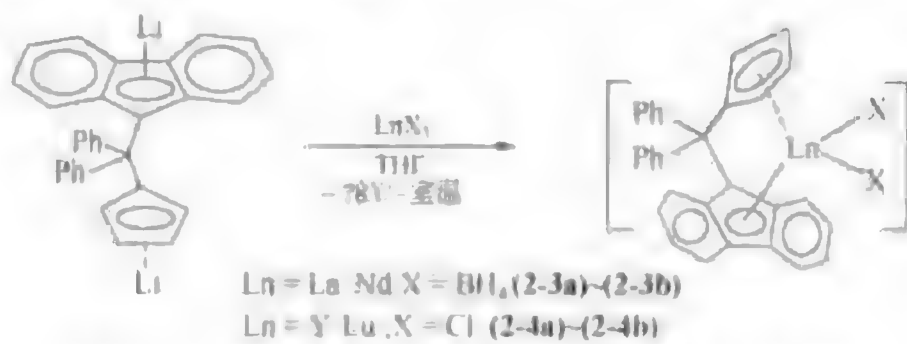


图 2-3 配合物(2-1a) $[Me_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)YCl]_2$ 的晶体结构

小，可以与稀土金属离子较好地匹配从而形成螯合结构的单核"ate"型二茂稀土金属配合物(**2-3**)、(**2-4**)[40]，见图式 2-7、图 2-4。



图式 2-7 $[Ph_2C(C_5H_4)(C_{13}H_8)LnX_2]^-$ 的形成

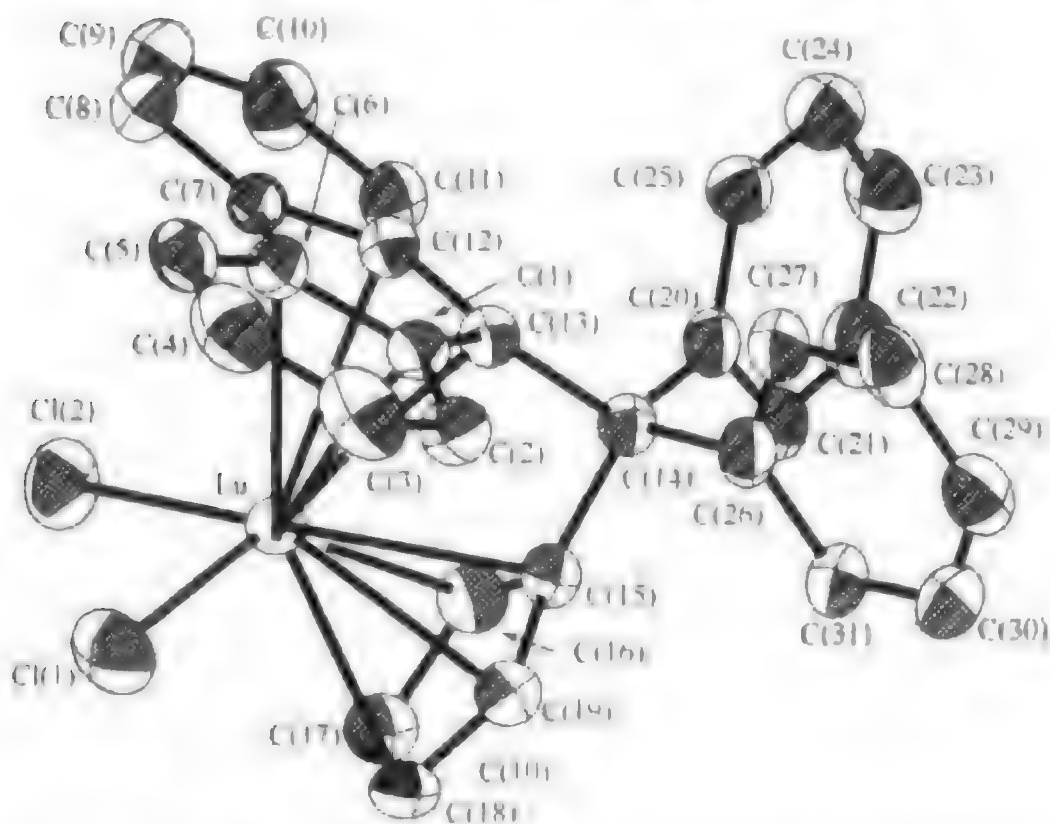


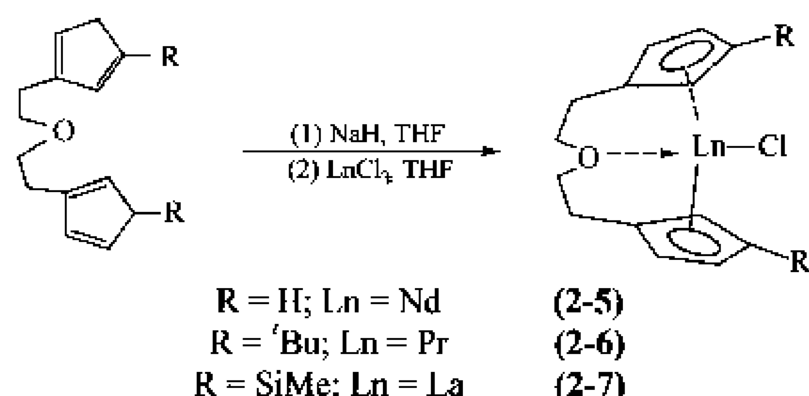
图 2-4 配合物(2-4b) $[Ph_2C(C_5H_4)(C_{13}H_8)LuCl_2]^-$ 的晶体结构

另外，茂环的立体位阻也是影响形成不同结构的重要因素之一。位阻大的茂基有利于形成螯合结构的二茂稀土金属配合物。如 $Me_2Si(C_5H_4)_2Li_2$ 与 $LnCl_3$ 反应主要形成金属桥配位结构的配合物，而同样条件下 $Me_2Si(C_5Me_4)_2^{2-}$ 配体则形成螯合结构的配合物。当 $Me_2Si(C_5Me_4)(C_5H_4)Li_2$ 与 $LnCl_3$ 反应时则两种结构都有可能形成。一般情况下，聚合结构的二茂稀土金属有机配合物在一般有机溶剂中溶解性差，鉴定较为困难，至今尚没有文献直接报道这类配合物分离和鉴定。但一般认为在合成桥联二茂稀土金属配合物时所生成的不溶性的固体即可能是相应的聚合物。

2.2.3 含分子内配位键的桥联二茂稀土金属配合物化学

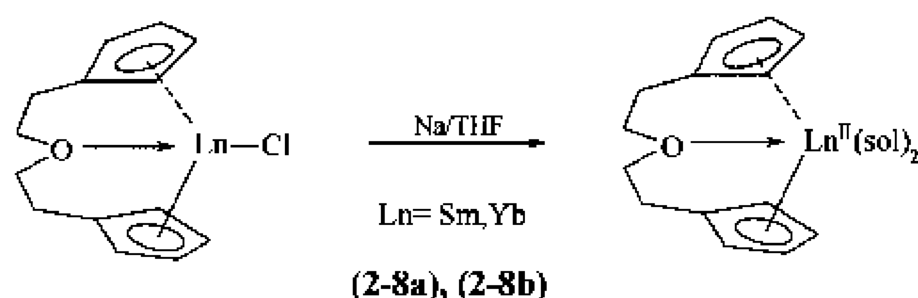
2.2.3.1 单核螯合结构配合物

除了位阻和桥联配体的二面角可以调节桥联二茂稀土金属配合物的结构外，桥链中的配位性杂原子如果可以和中心金属离子形成配位键也有利于螯合结构的稳定，并有效地防止形成金属桥配位和聚合结构配合物。钱长涛研究组首先将含氧原子和氮原子的五原子桥链引入茂稀土金属配合物化学，很好地实现了桥联二茂稀土金属配合物的结构调控，而且在一定程度上稳定了二茂轻稀土金属配合物。如 1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双环戊二烯基可以稳定钕及半径更小的稀土金属离子的二茂氯化物(**2-5**)。当在茂环上引入位阻较大的取代基，如叔丁基或三甲基硅基等，增大配体位阻，甚至可以有效地稳定镨的二茂氯化物(**2-6**)和半径最大的稀土金属镧的二茂氯化物(**2-7**)，见图式 2-8 [20]。



图式 2-8 茂环上取代基对 $O(CH_2CH_2C_5H_3R)_2LnCl$ 稳定性的影响

桥链中配位性杂原子的引入，不仅稳定了二茂轻稀土金属氯化物，控制了配合物的结构，而且使桥联二茂稀土金属氯化物的反应性能也有显著改善。如 1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双环戊二烯基稀土金属氯化物可以直接与氢化钠反应合成反应活性很高的桥联二茂稀土金属氢化物，这是目前制备茂稀土金属氢化物最简便的途径。对存在稳定二价态的稀土元素(Sm, Eu, Yb)，1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双环戊二烯基稀土金属氯化物可直接被金属钠还原高产率地生成相应的二价稀土金属配合物(**2-8a**)、(**2-8b**)，见图式2-9 [21]、图 2-5。



图式 2-9 $O(CH_2CH_2C_5H_4)_2Ln(DME)$ 的形成

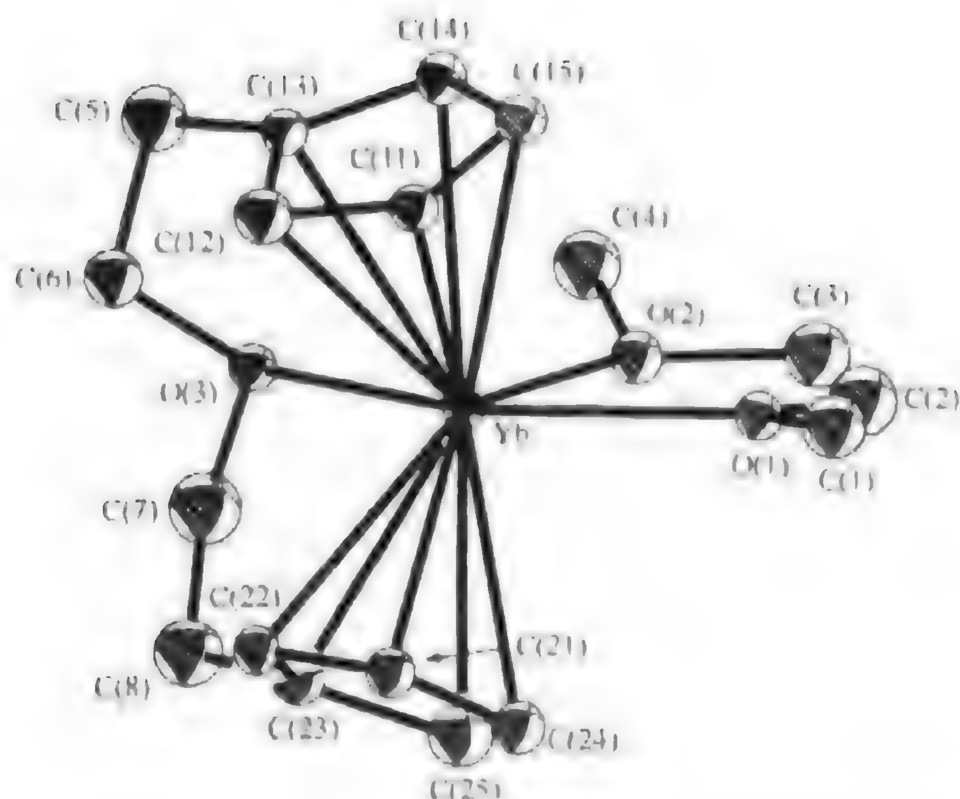
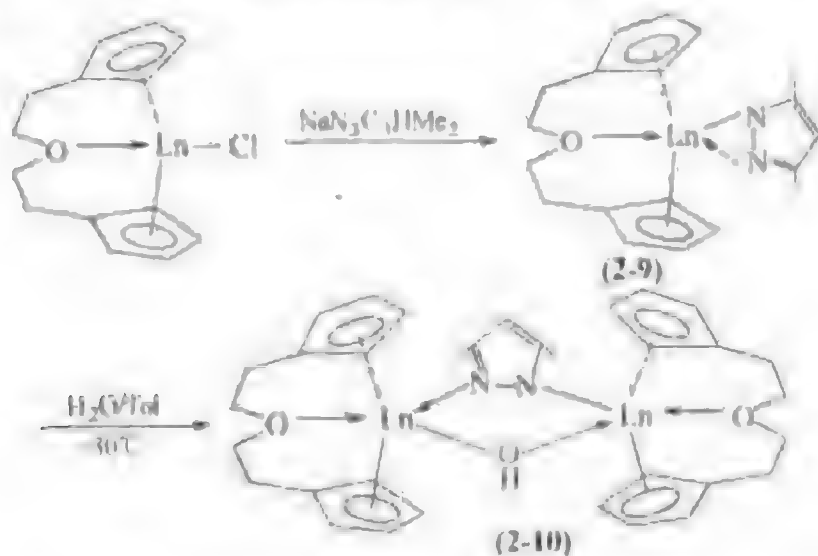


图 2-5 配合物(**2-8b**) $O(CH_2CH_2C_5H_4)_2Ln(DME)$的晶体结构

2.2.3.2 茂稀土金属有机配合物的水解

尽管起初设计含配位杂原子桥链的双环戊二烯配体的主要目的是通过形成分子内配位键稳定二茂轻稀土金属氯化物和调控配合物结构，对1,1′-3-氧代五亚甲基桥联二茂稀土金属配合物进行了系统地研究后发现了茂稀土金属有机配合物的一些独特的结构及反应化学，解决了茂稀土金属有机化学领域中一些长期悬而未决的疑问。

当1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双环戊二烯基稀土金属吡唑配合物(**2-9**)[$O(CH_2CH_2C_5H_4)_2LnN_2C_3HMe_2$]在含微量水的甲苯中回流时，配合物中稀土金属-氮键(Ln-N)首先部分水解形成二茂稀土金属氢氧化物(**2-10**)，而不是稀土金属-碳 π 键(Ln-C)水解（图式2-10）。



图式 2-10 $O(CH_2CH_2C_5H_4)_2LnN_2C_3HMe_2$ 的形成及其部分水解产物

X射线单晶衍射分析显示部分水解生成的二茂稀土金属氢氧化物与未水解的吡唑配合物形成双核配合物，每一个稀土金属离子分别与氮和氧原子形成桥键，一个是共价键，另一个是配位键，如图 2-6 所示。

一般讲，孤立的环戊二烯基与稀土金属之间的金属-碳 π 键（Ln-C）比桥联环戊二烯基与稀土金属离子之间的金属-碳 π 键更易质解，这在二茂型1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双环戊二烯基甲基环戊二烯基稀土金属配合物[$O(CH_2CH_2C_5H_4)_2Ln(C_5H_4Me)$]的水解反应中得

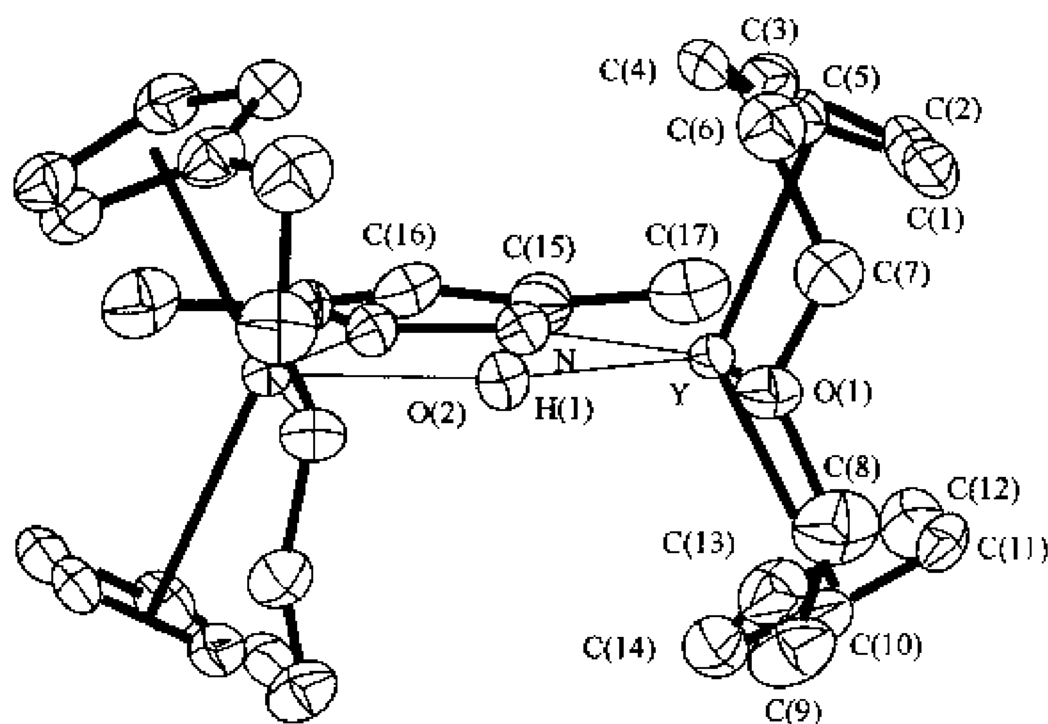
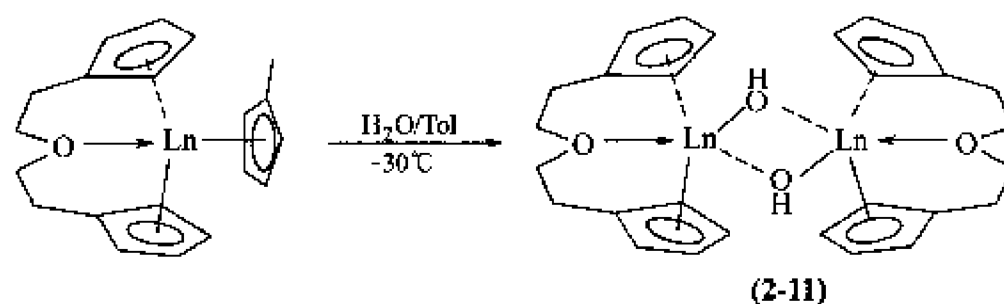


图 2-6 配合物(**2-9**) $[O(CH_2CH_2C_5H_4)_2Ln]_2(OH)(N_2C_3HMe_2)$的晶体结构

到证实。这一配合物在含微量水的甲苯中部分水解形成相应的稀土金属氢氧化物(**2-11**)，如图式 2-11 [23]。X 射线单晶衍射分析显示水解形成的稀土金属氢氧化物是对称的二聚体结构，每一个稀土金属离子分别与两个氧原子成桥键（图 2-7）。



图式 2-11 桥联二茂稀土金属配合物的部分水解

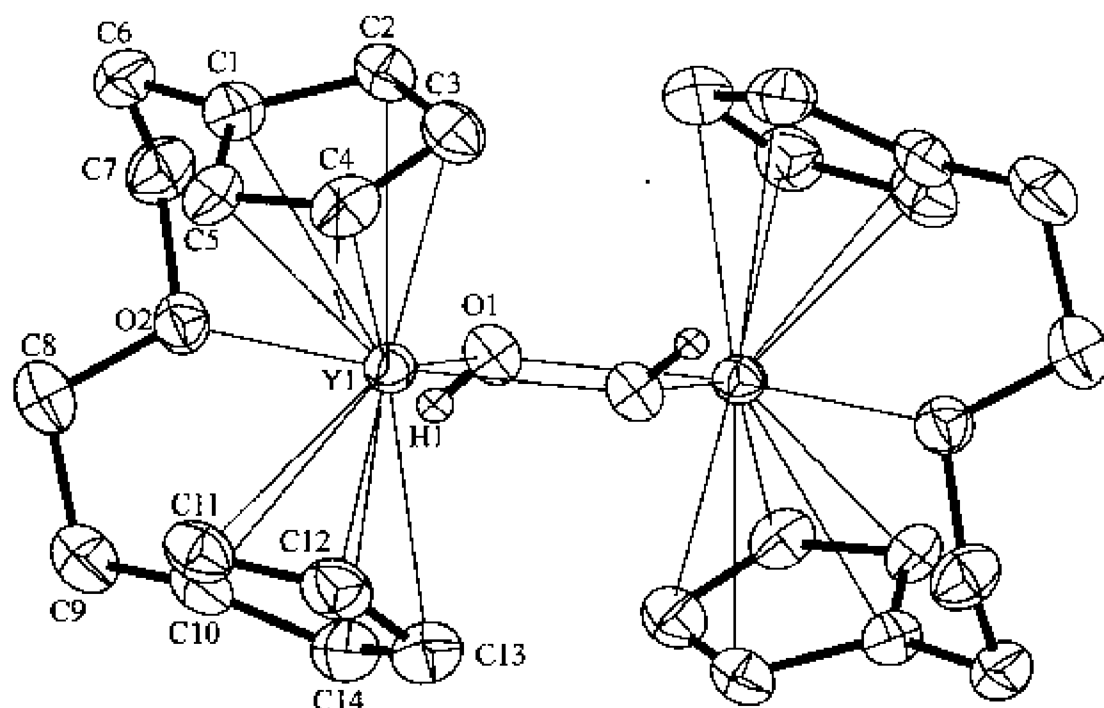
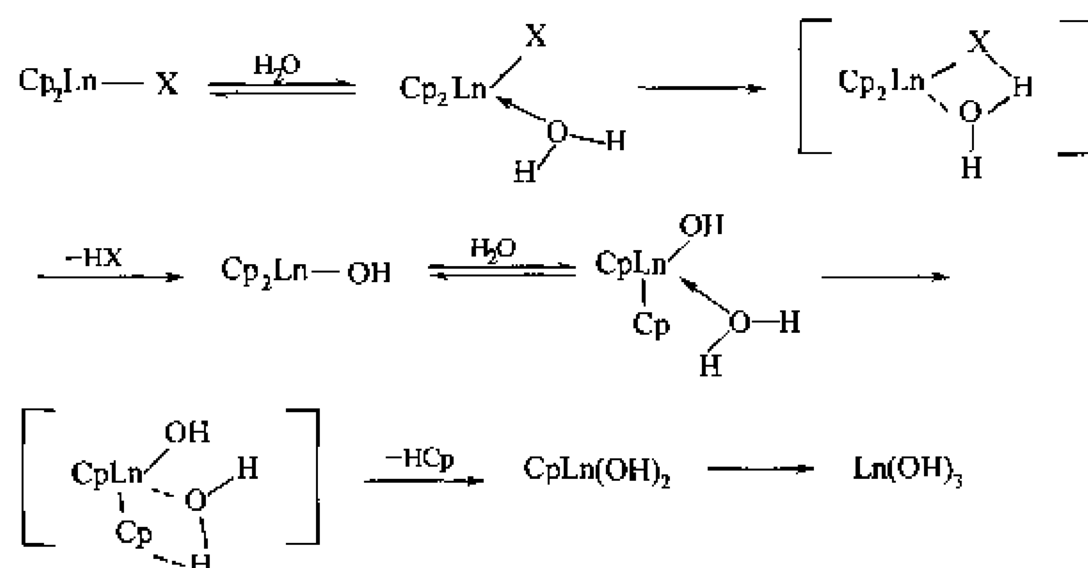


图 2-7 配合物(**2-11**) $[O(CH_2CH_2C_5H_4)_2Ln]_2(OH)_2$ 的晶体结构

由此可见，茂稀土金属有机配合物的水解是可控的、分步进行的。基于这些结果，钱长涛等人提出了二茂稀土金属配合物的分步水解机理。水解的第一步是水分子对稀土金属离子的配位，然后配位的水分子通过常见的四中心过渡态将质子转移至将要断裂的负离子配体

上，同时形成稀土金属-氧键，如图式 2-12 所示。为了证实此机理，钱长涛和 Schumann 等人将配位较饱和的三茂稀土金属配合物在低温下与微量水在甲苯中反应，成功地分离到第一个茂稀土金属-分子水配合物(**2-12**)，并测定了晶体结构，如图 2-8。



图式 2-12　茂稀土金属有机配合物可能的分步水解机理

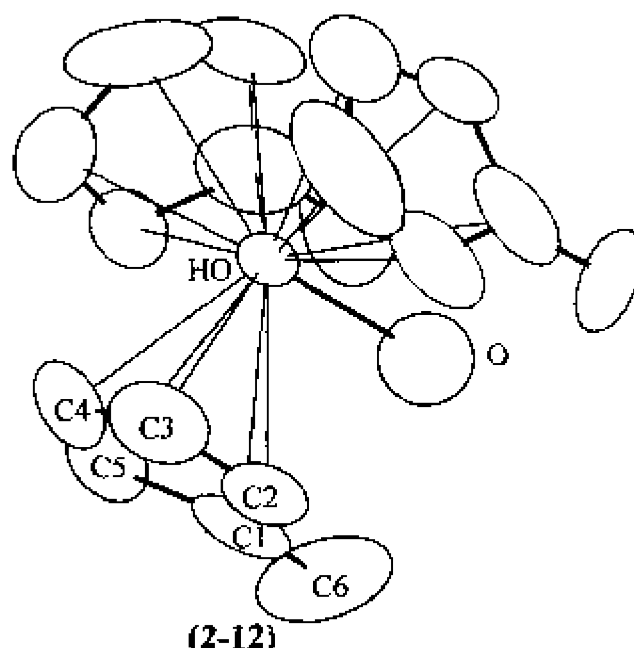


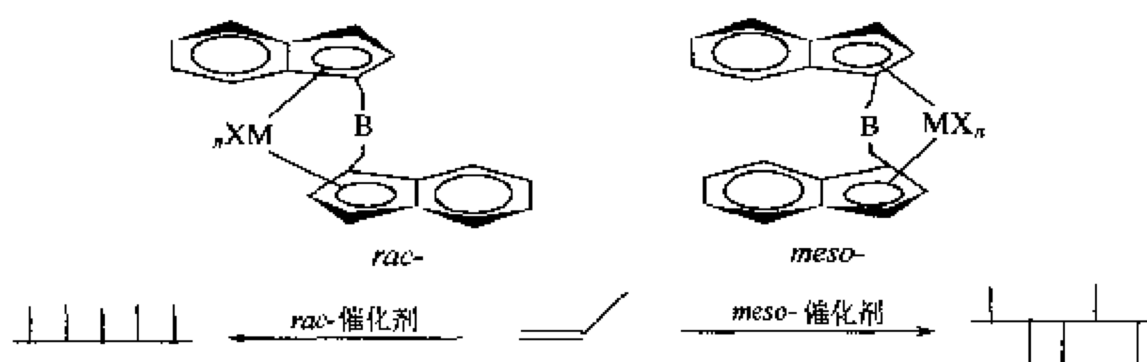
图 2-8　配合物(**2-12**) $(C_5H_4Me)_3Ho(H_2O)$的晶体结构

长期以来，人们一直认为稀土金属-碳键(Ln-C)极易质子解。不仅对水汽敏感，而且对一般质子性溶剂也不稳定。三茂稀土金属-分子水配合物的成功分离和实现结构测定，不仅有力地支持了上述水解机理，同时改变了长期以来人们一直认为包括稀土金属-碳 π 键在内的稀土金属-碳键(Ln-C)不能与含活泼质子的化合物共存的错误认识。

2.2.3.3　平面手性桥联二茂稀土金属配合物合成中的立体选择性控制

以钛族元素等前过渡金属配合物为主催化剂的均相 Ziegler-Natta 催化体系在催化 α-烯烃立体选择性聚合中显示出异相体系难以比拟的优越性。例如，催化活性中心单一，结构明确。更重要的是通过改变催化剂的立体构型就可以方便地调控所产生的聚合物的微观结构。如具有 C_2对称性的外消旋平面手性桥联茂金属配合物为主催化剂的催化体系可催化丙烯聚合形成等规聚合物，而以其非手性内消旋异构体为基础的催化剂，在同样条件下催化丙烯聚合则形成无规的聚合物，如图式 2-13。

一般情况下，平面手性桥联二茂金属配合物的内消旋和外消旋两种异构体在合成中同时生成，选择性低，需要分离纯化。对空气和水都较为敏感的茂稀土金属配合物，若两个异构体的比例接近，通过重结晶分离非常困难。茂稀土金属配合物一般也不能用柱层析来分离，因此提高合



图式 2-13 茂金属催化剂对聚合物结构的控制

成反应的选择性非常必要。考察平面手性桥联二茂稀土金属配合物的结构可见，内消旋配合物中两个茂环平面是顺式取向的。如果在茂环的某些位置上引入大位阻的取代基可能会增大两个茂环之间的立体位阻，从而更有利于形成两个茂环呈反式取向的外消旋手性配合物。因此，为了获得具有期望立体构型的桥联二茂稀土金属配合物，一种策略是在茂环上引入取代基以改变异构体的比例，然后通过重结晶加以分离。Bercaw 小组的研究表明若采用短链桥联配体，如单原子硅桥联配体，只有在茂环上桥链的 α-位引入取代基才能产生对手性外消旋配合物有利的选择性[24]，而在 β-位引入取代基则更有利于形成非手性的内消旋异构体（图 2-9）[25]。

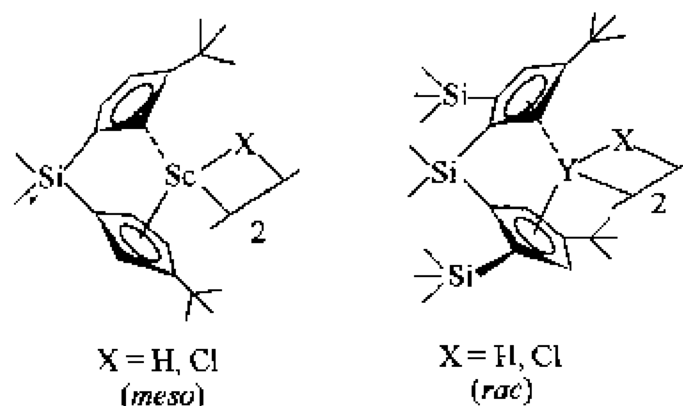


图 2-9 取代基对立体选择性合成硅桥联二茂稀土金属配合物的影响

形成这种结果的原因可能在于二茂稀土金属配合物是弯曲的，特别是桥联二茂稀土金属配合物的弯曲度更大。而桥联茂环的 α-位靠近弯曲茂结构的汇聚处，因此对空间位阻比较敏感。茂环的其他位置由于取向于茂环的开口处，取代基之间的空间作用不是排斥，而是相互吸引，因而更利于形成取代基取向重叠的非手性内消旋体。

Marks[26] 等人的工作进一步证实了这种推测。他们采用了位阻很大的烷基在硅桥联茂环的 β-位取代，仍然只能分离到两个取代基取向重叠的内消旋类似物（图 2-10）。

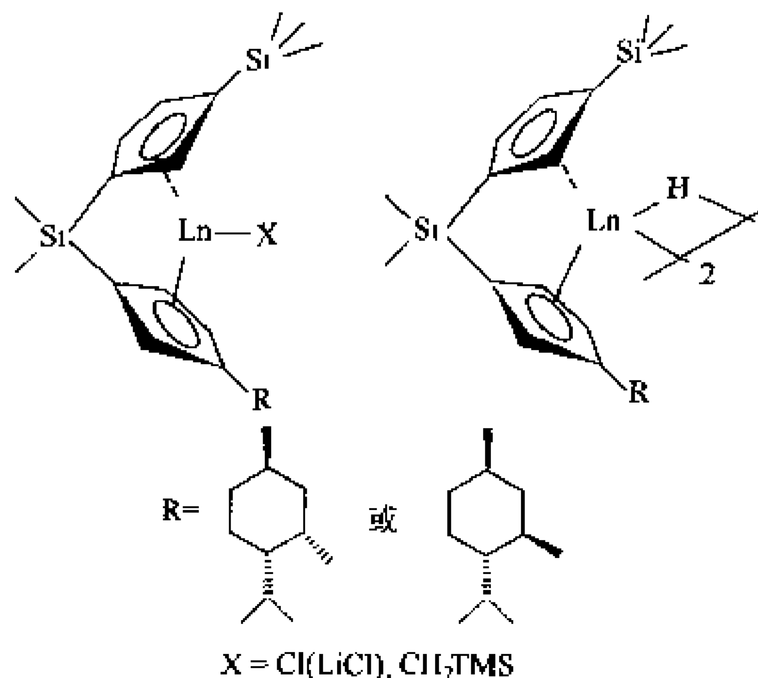
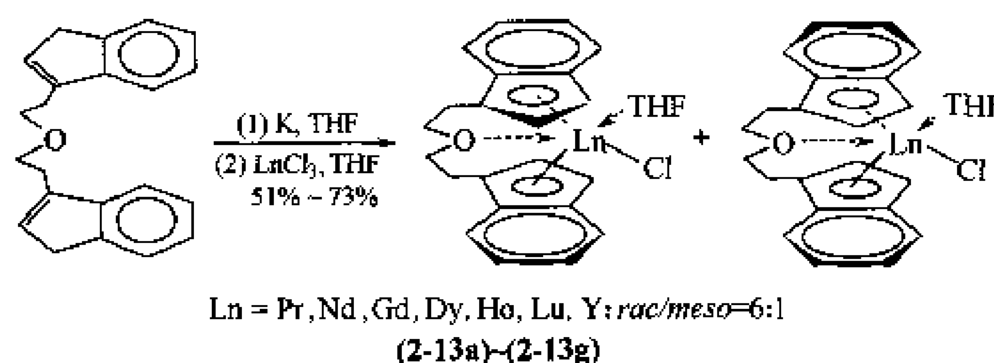


图 2-10 β-位取代有利于取代基取向重叠的桥联二茂结构

不幸的是在茂环上进行取代反应时，由于位阻的缘故，一般总是优先形成β-位取代产物。除非β-位已经被占据，在桥链的α-位引入取代基是非常困难的。作者考察了采用1,1′-3-氧代五亚甲基为桥链选择性合成手性外消旋桥联二茂稀土金属氯化物。与硅桥联配合物不同，当在茂环的β-位引入大位阻的三甲基硅基或叔丁基时，形成的桥联二茂稀土金属氯化物[$O(CH_2CH_2C_5H_3R)_2LnCl$, R = ^{t}Bu, $SiMe_3$]的两种异构体的比例为2∶1左右。但由于这些配合物的溶解性非常好，即使在非极性的正己烷中也难以进行重结晶，因此未能实现两种异构体的分离。

茚基作为环戊二烯基的稠环衍生物广泛应用于过渡金属有机化学。由于茚基与金属配位时可以有多种模式，如η^1、η^3和η^5等，而且不同配位模式之间随着中心金属离子配位环境的变化可以相互转换，从而使配合物表现出多样的理化性质，即茚效应[27]，因此茚基过渡金属有机化学比环戊二烯基更为丰富。但茚基在稀土金属有机化学中的应用相比于环戊二烯基配体要有限得多。其重要的原因是茚基稀土金属配合物的稳定性和溶解性比相应的环戊二烯基配合物差。钱长涛研究组在研究环戊二烯基稀土金属配合物时发现含配位性杂原子的桥链能有效地提高相应的二茂稀土金属配合物的稳定性和溶解度。因此，设想将此类桥链与茚基结合，研究相应的茚基稀土金属配合物的理化性质。基于这一设想设计并合成了系列1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基平面手性二茂型稀土金属氯化物(**2-13a**)～(**2-13g**)（图式2-14）。



图式2-14　配合物(**2-13**) $O(CH_2CH_2C_9H_6)_2LnCl(THF)$的合成

离子半径较大的轻稀土元素镨的配合物也可以稳定存在，显示在稳定轻稀土金属配合物的能力方面，茚基配体比简单的环戊二烯配体好。令人吃惊的是，分析显示在配位性溶剂如四氢呋喃中反应形成的1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属氯化物的手性外消旋和非手性内消旋异构体的比例比相应的环戊二烯基配合物有很大提高，达到*rac*/*meso* = 6∶1，以手性外消旋体为主。这比大位阻取代基，如叔丁基或三甲基硅基取代的1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双环戊二烯基稀土金属配合物[$O(CH_2CH_2C_5H_3R)_2LnCl$, R = ^{t}Bu, $SiMe_3$]的选择性还高。

十分幸运的是，作者通过在THF中重结晶获得了配合物(**2-13b**)纯的外消旋体。X射线单晶衍射分析显示桥联双茚基稀土金属配合物中含有一分子配位的四氢呋喃[28]，这也与相应的环戊二烯基配合物明显不同，后者为非溶剂化的配合物。在外消旋异构体中两个茚基呈反向排列，且两个茚基与中心金属的成键明显不同。一个茚基以典型的η^5成键方式与稀土金属配位，而另一个茚基明显偏离η^5配位模式，而更接近η^3模式，从而形成了一个非对称的弯曲茂骨架，如图2-11。

由于一个茚基以接近η^3模式配位，因此中心金属离子的配位程度相比于以两个η^5模式配位的桥联双环戊二烯基配合物是不饱和的，一分子的溶剂(THF)填补了这个配位空间。^{1}H NMR分析显示重结晶纯化后的外消旋配合物溶解在溶剂(THF)中又出现外消旋和内消旋两种异构体，而且在溶液中两种异构体的比例不变，这说明两种异构体在溶液中可以相互转换。

二茂稀土金属氯化物是合成高活性的稀土金属烷基、氨基和氢化物的最重要的前体。通

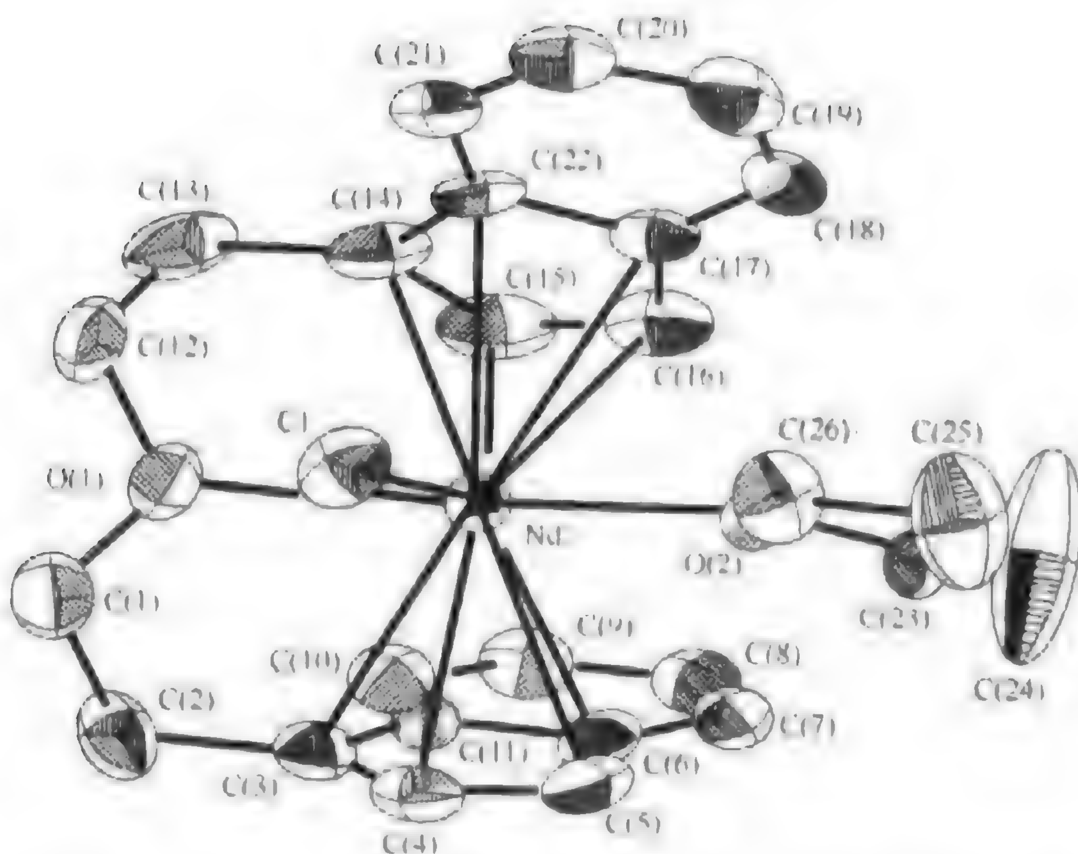
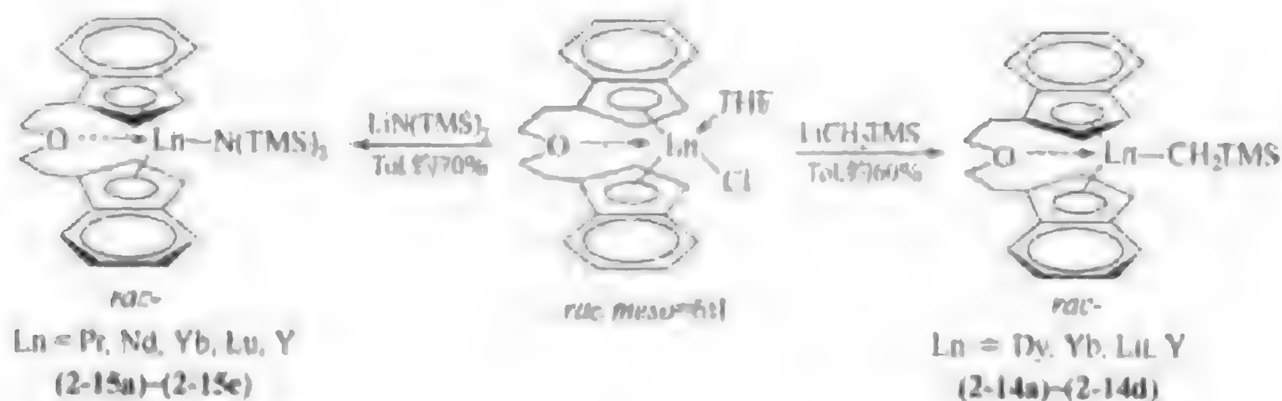


图 2-11　配合物(**2-13b**) *rac*-$(OCH_2CH_2C_9H_6)_2NdCl(THF)$的晶体结构

过与亲核试剂的复分解反应，由二茂稀土金属氯化物即可方便地合成多种二茂稀土金属衍生物。以1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属氯化物[两种异构体的混合物(6∶1)]与烷基或氨基锂试剂在甲苯等非配位性溶剂中反应即可以中等产率得到相应的外消旋桥联二茂稀土金属烷基手性配合物(**2-14a**)～(**2-14d**)或氨基手性配合物(**2-15a**)～(**2-15e**)(图式 2-15)。



图式 2-15　*rac*-$O(CH_2CH_2C_9H_6)_2LnX$ 的合成

^1H NMR 和 X 射线单晶衍射分析显示无论在固态中还是溶液中 1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属烷基(CH_2TMS)配合物和氨基$[N(TMS)_2]$配合物都是非溶剂化的外消旋体，没有内消旋异构体生成。如图 2-12。

由于起始原料氯化物(**2-13**)是外消旋和内消旋体的混合物，因此这一结果也进一步证实了前面提到的1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属氯化物两种异构体之间的相互转换。从 X 射线单晶衍射结构可以看出，在外消旋配合物中两个桥联的茚基是反向排列的，而与中心金属以 σ 键联结的烷基或氨基取向于弯曲茂结构的开口方向，与一个倾斜的茚基同向，有效地减小了与茚基六元环部分的立体排斥作用，这可以从烷基和氨基配合物的透视图更清楚地看出来，如图 2-13。如果配合物以内消旋的异构体存在，σ 成键的烷基或氨基将同时与两个茚基存在空间排斥。

关于桥联二茂稀土金属配合物的立体选择性控制的文献报道不少，但真正的控制因素除了茂环上取代基效应得到认同外，一直未有明确的结论。比较以手性外消旋和非手性内消旋

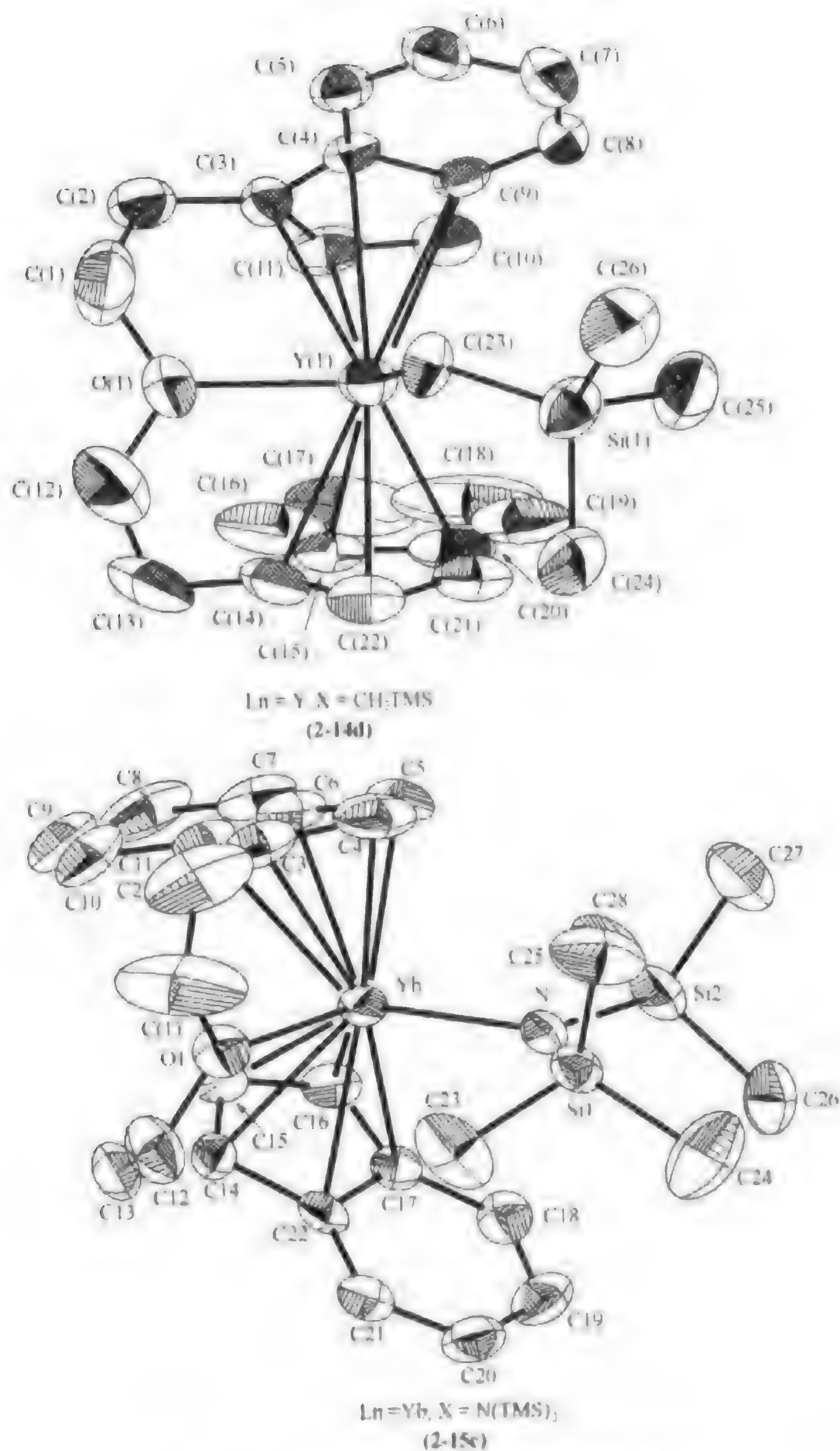


图 2-12　配合物(**2-14d**)和(**2-15c**)的晶体结构

异构体混合物存在的1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属氯化物与相应的只以手性外消旋异构体存在的烷基配合物(**2-14**)和氨基配合物(**2-15**)。可以看出，决定1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属配合物中两个茚基的空间取向的是轴向的σ配体，而不是两个茚基之间的立体排斥。轴向的σ配体与茚基的立体作用之所以如此重要可能是因为桥链中氧原子与稀土金属离子之间的分子内配位键(O→Ln)使得配合物形成了刚性很大的结构框架的缘故。在外消旋异构体中，金属茂的框架结构是不对称的，其中一个以 η 配位的茚基明显倾斜，使轴向的σ配体有一定的伸展空间。而内消旋异构体则没有这个特点，因此留给轴向的

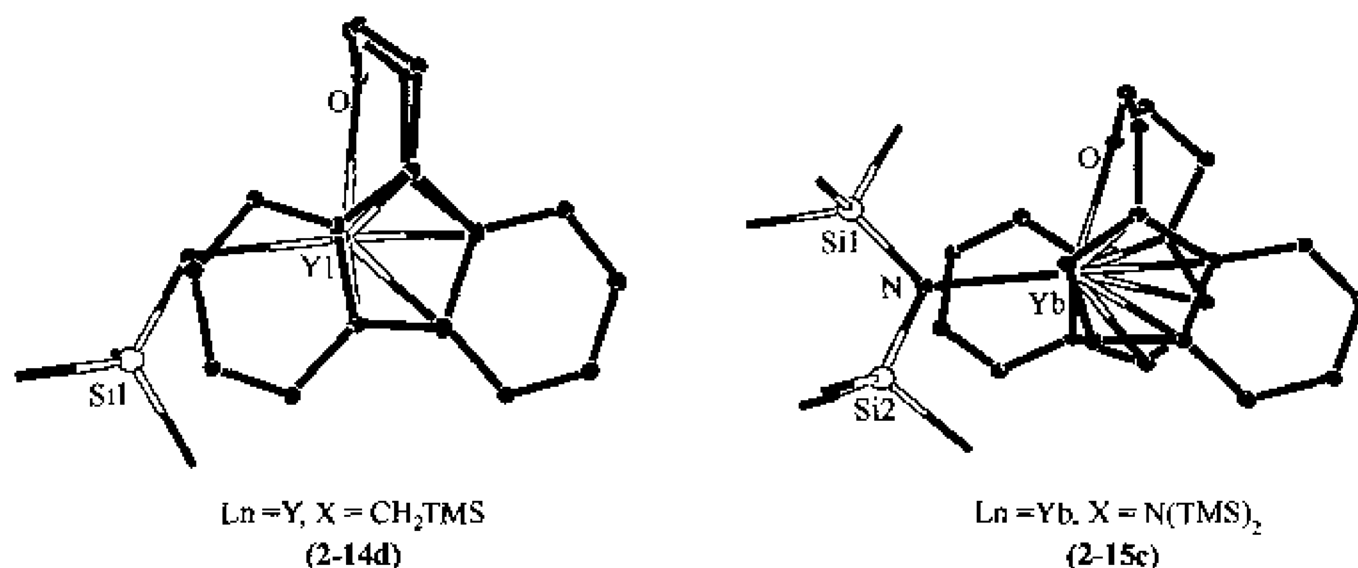
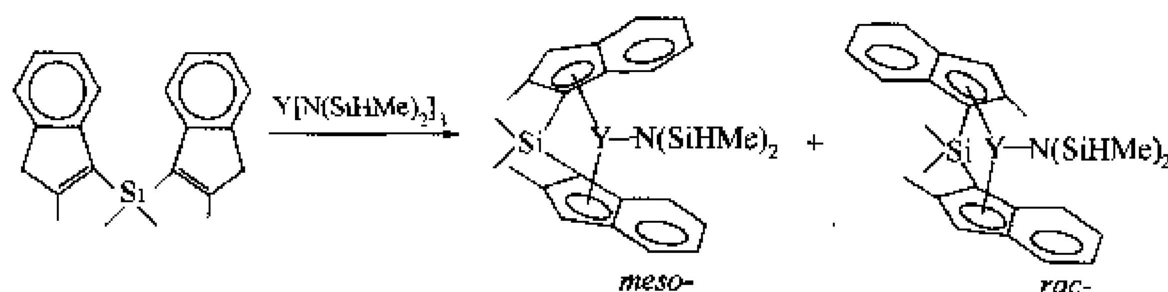


图 2-13 配合物（**2-14d**）和（**2-15c**）的晶体结构透视图

σ配体的空间较小，不利于配合物的稳定。一些文献也证实了这一结果。例如 Anwander 通过胺解反应合成了硅桥联双 2-甲基茚基氨基钇（图式 2-16）[31]。尽管在茂环上硅桥链的 α-位有甲基取代基，这个二甲硅基桥联双 2-甲基茚基钇的氨基配合物的外消旋与内消旋异构体的选择性仅为 3∶1。可能就是由于单原子硅桥联配体的二面角较大，使得在外消旋和内消旋异构体中轴向的 σ 配体与茚基的立体作用的差别不大的缘故。



图式 2-16 $Me_2Si(C_9H_5Me)_2YN(SiHMe)_2$的合成

2.2.3.4 1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属配合物的骨架震荡

在研究 1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属配合物的溶液性质时，作者注意到一个有趣的现象，即在溶液中手性外消旋异构体中由两个桥联茚基与稀土金属离子共同构成的非对称结构中的两个配位模式不同的茚基可以相互快速转换，即结构震荡，如图 2-14。这种震荡在位阻较小的抗磁性稀土金属氯化物和烷基配合物(Ln = Y，Lu；X = Cl(THF)，CH_2TMS)的 2D ^1H NMR(^1H-^1H COSY)谱上可以清楚地观察到。形成这种结构震荡的原因可以归结为桥链中氧原子对配合物中心金属离子的配位(O →Ln)和茚基的两种配位模式 η^3和η^5的共存。由于氧原子的配位桥链的刚性增大，两个桥联茚基难以同时与稀土金属离子

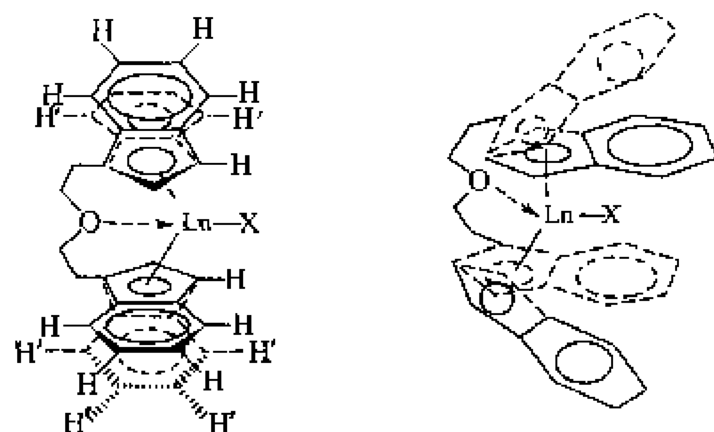


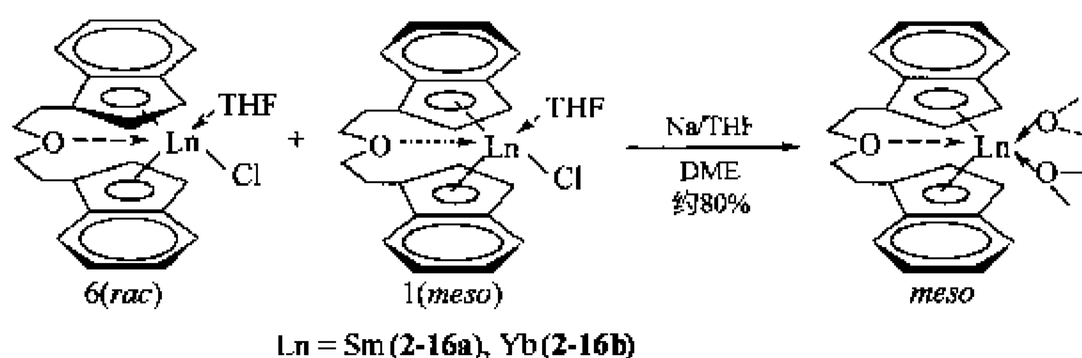
图 2-14 *rac*-$O(CH_2CH_2C_9H_6)_2LnX$ 在溶液中的骨架震荡

形成η^3配位键，从而形成非对称结构。另一方面，由于众所周知的茚效应，茚基配体可以快速地在η^3和η^5配位模式间转换，从而形成了分子骨架的震荡现象。

这种结构震荡在环戊二烯基稀土金属配合物中是难以存在的，也是其他桥联二茂，甚至桥联双茚基稀土金属配合物，如二甲基硅基桥联双2-甲基茚基钇的氨基配合物中没有观察到的。因此1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属配合物的结构震荡现象是独特的。同时可能也正是这一结构震荡的存在，才使得1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属配合物的手性外消旋体和非手性内消旋体在一定条件下可以相互转换。

2.2.3.5 *meso*-1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基二价稀土金属配合物

在1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属配合物的研究中，发现在溶液中手性外消旋异构体与非手性内消旋异构体之间存在平衡。如纯的外消旋氯化物(**2-13**)[$O(CH_2CH_2C_9H_6)_2LnCl(THF)$]溶解在四氢呋喃中同样形成外消旋和内消旋混合物，且对一定的配合物两种异构体的比例恒定（约为6∶1)。外消旋和内消旋混合氯化物在烷基化或氨基化后都只形成外消旋烷基配合物(**2-14**)或氨基配合物(**2-15**)[$O(CH_2CH_2C_9H_6)_2LnX$，X＝CH_2TMS，$N(TMS)_2$]。可见决定外消旋体与内消旋体比例的是轴向的σ配体。因此，人们认为如果将轴向的位阻较大的σ烷基或氨基除去，或换成体积较小的配体，就可以优先获得内消旋异构体。为了证实这一假设，作者将1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属氯化物经金属钠还原，高产率地获得了二价配合物[$O(CH_2CH_2C_9H_6)_2Ln(sol)_n$，Ln ＝ Sm(**2-16a**)，Yb(**2-16b**)]，如图式2-17[32]。



图式2-17 *meso*-$O(CH_2CH_2C_9H_6)_2Ln$ (DME)的形成

经^{1}H NMR(Yb)和X射线单晶衍射分析确定二价配合物正是预测的内消旋结构。与外消旋的烷基配合物和氨基配合物不同，内消旋的二价配合物呈对称结构。从晶体结构中可以看出配合物中存在一分子的配位溶剂(DME)，以满足中心金属离子的电子配位要求，如图2-15。

但配位的DME中的两个氧原子与稀土金属离子形成了一个平面，这个平面与两个顺式取向的桥联茚基平面形成夹心结构，立体排斥不大。相反如果配合物以非对称的外消旋结构存在，两个桥联茚基呈反式取向。由于桥的刚性DME-Ln平面至少与其中一个茚基（η^5）有较强的立体排斥作用，因此内消旋结构在能量上更有利。这是首次实现桥联二茂稀土金属配合物的手性外消旋和非手性内消旋异构体之间的可控转换，也从侧而支持了是轴向σ配体与桥联茚基的空间作用决定配合物的立体结构，而不是两个茚基之间的空间作用的结论。

2.2.3.6 硅桥联二茂稀土金属配合物的金属桥配位型向螯合型的转换

作者的研究结果表明，在硅桥联二茂稀土金属配合物中往往形成金属桥配位结构。如二烷基硅桥联环戊二烯基芴基锂与稀土金属三氯化物反应时由于硅桥联配体中两个茂环之间的二面角较大，形成了金属桥配位结构的双核稀土金属氯化物（见图式2-6)。在研究1,1′-3-

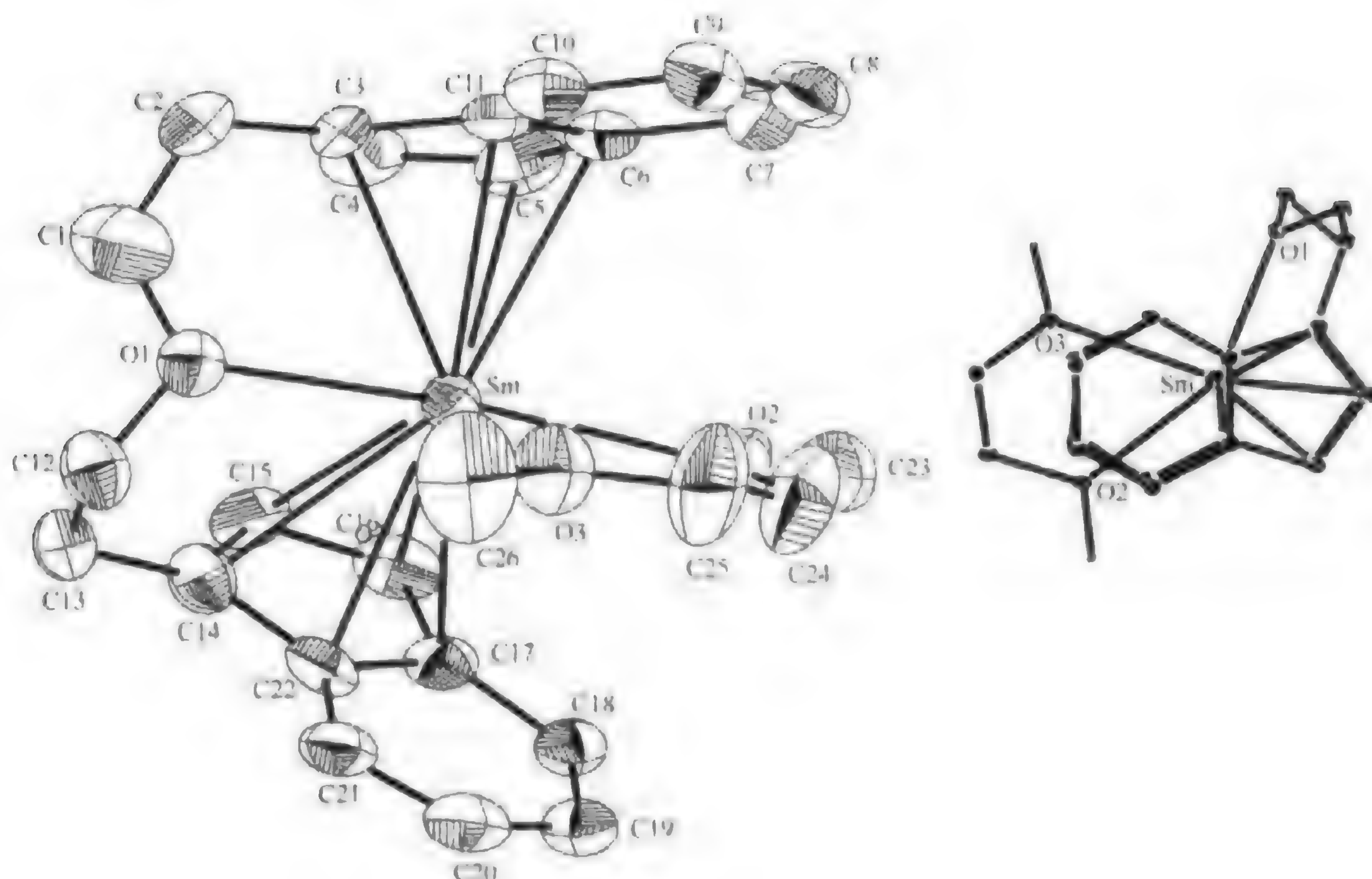
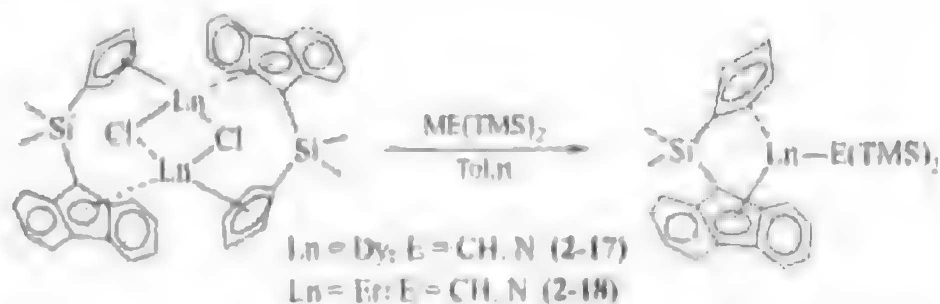


图 2-15　配合物(2-16a)的晶体结构

氧代五亚甲基桥联二茂稀土金属配合物的立体选择性控制中，作者发现轴向σ配体对配合物的结构有调控作用。由于芴基与茚基类似，也存在多种可以相互转换的配位模式，如η、η和η等，因此也有可能通过调节轴向σ配体而改变配合物的结构。实验结果证明在硅桥联二茂稀土金属配合物中轴向σ配体对配合物结构确有控制作用。增大轴向σ配体可以将金属桥配位型二甲基硅桥联环戊二烯基芴基稀土金属配合物(**2-1**)转化为相应的螯合型配合物(**2-17**)、(**2-18**)，如图式 2-18[33]。



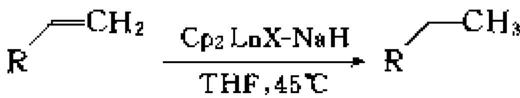
图式 2-18　轴向σ配体导向的金属桥配位型向螯合型配合物的转换

由于金属桥配位型配合物的轴向σ配体被支持配体茂基所屏蔽，反应性能显著低于螯合结构配合物，因此通过轴向σ配体的调节实现金属桥配位型向螯合型配合物的转换具有重要的意义。

2.2.4　配位性桥链对桥联二茂稀土金属配合物反应性能的影响

二茂稀土金属有机配合物有着丰富的反应化学，在许多计量和催化的有机反应中都显示高的活性和选择性，如二茂稀土金属氢化物可以催化烯烃氢化或聚合，其中$(C_5Me_5)_2LnH$是目前文献报道活性最高的烯烃氢化催化剂。但一般茂稀土金属氢化物对空气极为敏感，对制备和反应条件的要求都极为苛刻，因此，虽然茂稀土金属氢化物的反应活性很高，但实际

上却难以广泛应用。钱长涛研究组发现简单三茂稀土金属配合物或二茂稀土金属氯化物与氢化钠组成的体系可以选择性地还原末端烯烃（图式 2-19）[34~37]。反应对烯烃双键的位阻很敏感，中间双键不被还原。



图式 2-19 Cp_2LnCl-NaH 体系还原末端烯烃

另外，各种类型的三价和二价茂稀土金属有机配合物还是甲基丙烯酸酯和内酯等极性单体聚合的高效催化剂。

均相催化的优点在于催化过程可以通过调节催化剂的结构加以调控。同样，作为催化剂的配合物结构的变化一般也会在其参与的化学反应中表现出来。茂稀土金属配合物的结构骨架相对简单、明确且稳定。茂稀土金属有机配合物的反应性能一般由轴向 σ 配体决定。如二茂稀土金属氢化物(Cp_2LnH)的反应活性最高，相应的烷基(Cp_2LnR)、炔基(Cp_2LnCCR)、氨基(Cp_2LnNR_2)和烷氧基(Cp_2LnOR)配合物的活性依次减低，即反应活性与 σ 配体与稀土金属的成键强度相反。对于同类型配合物，其反应活性则与中心金属离子的配位及立体环境有关。当中心金属离子更易于与底物作用时，其反应活性就更高。桥联二茂稀土金属配合物的结构与非桥联配合物相比最显著的变化是金属茂的弯曲程度更大，即中心金属离子的反应锥形角更大，更易于与反应物作用，因此应表现出更高的反应活性。

2.2.4.1 选择性还原末端烯烃

烯烃的还原是最基础的有机官能团转换之一。对于非极化的碳-碳双键的还原一般需要在催化剂的存在下进行，而过渡金属配合物是烯烃还原的主要催化剂或还原剂。钱长涛研究组系统地研究了不同的桥联二茂稀土金属氯化物与氢化钠组成的双组分体系对末端烯烃的还原［见式 (2-2)］。结果表明，一般长链烷基如五亚甲基桥联配合物没有活性，而含有配位性杂原子（O 和 N）桥链的桥联二茂稀土金属氯化物体系的反应活性却比非桥联配合物有明显提高[38]。



(2-2)

表 2-1 桥链和稀土金属离子对茂稀土金属氯化物-氢化钠体系还原 1-辛烯的影响①

茂稀土金属配合物	转化率/%②		
	24h	44h	72h③
$(C_5H_5)_2YCl$	14	20	32
$(CH_2)_5(C_5H_4)_2YCl(THF)$	0	0	0
m-$C_6H_4(CH_2C_5H_4)_2YCl(THF)$	0	0	0
$O(CH_2CH_2C_5H_4)_2YCl$	64	84	95
$MeN(CH_2CH_2C_5H_4)_2YCl$	40	66	94
$MeN(CH_2CH_2C_5H_4)_2YbCl$	7	11	16
$MeN(CH_2CH_2C_5H_4)_2SmCl$	60	93	100
$MeN(CH_2CH_2C_5H_4)_2NdCl$	90	95	100

① Ln：NaH：1 辛烯=2：8：1。

② GC 产率。

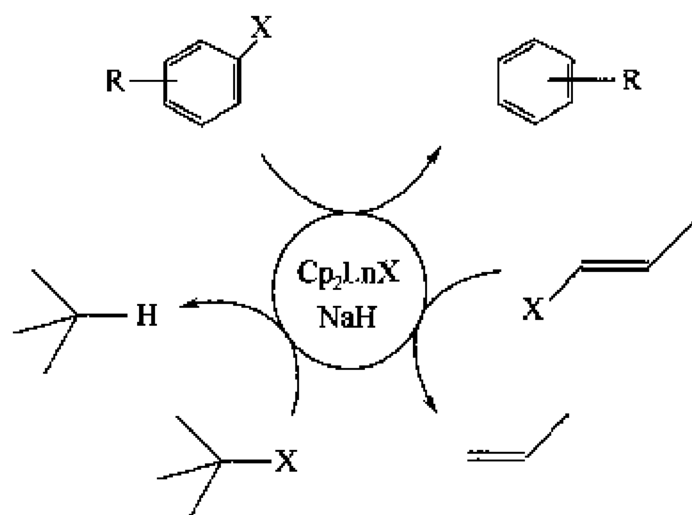
③ 反应时间。

由表 2-1 可见，桥链对二茂稀土金属氯化物与氢化钠组成的双组分体系还原 1-辛烯的反应速率影响非常明显。不含杂原子的五亚甲基和间二苄基桥联双环戊二烯基钇在上述条件下没有活性。非桥联二茂氯化钇有一定的活性，但 72h 转化率仅为 32%。而 1,1′-3-氧代五亚

甲基桥联双环戊二烯基氯化钇的活性最高，同样条件下，转化率达 95%。相应的含氮杂原子桥联配合物的活性开始时略低，但相差不大。这些稀土金属配合物活性的差异可以通过配合物中心金属离子的配位环境的变化加以解释。在不含杂原子桥链的五亚甲基和间二苄基桥联二茂稀土金属配合物中，中心金属离子的配位不饱和，要么易于形成金属桥配位型配合物，要么形成溶剂化配合物。两者都会造成中心金属离子的屏蔽，使反应底物烯烃的配位困难，因而反应活性降低。而含配位性杂原子(O 或 N)桥链的桥联二茂稀土金属配合物可以以活性高的螯合型结构存在，而且没有溶剂分子的配位，中心金属离子更易与烯烃底物配位，因此活性更高。在同类稀土金属配合物中，金属离子半径越大，反应活性越高，也是与中心金属更易与底物作用相一致。值得指出的是这个体系只选择性地还原末端双键，对中间双键不起作用。另外，当反应的温度提高时，如大于 45℃，则有末端双键异构化发生，双键内移形成 2-烯。

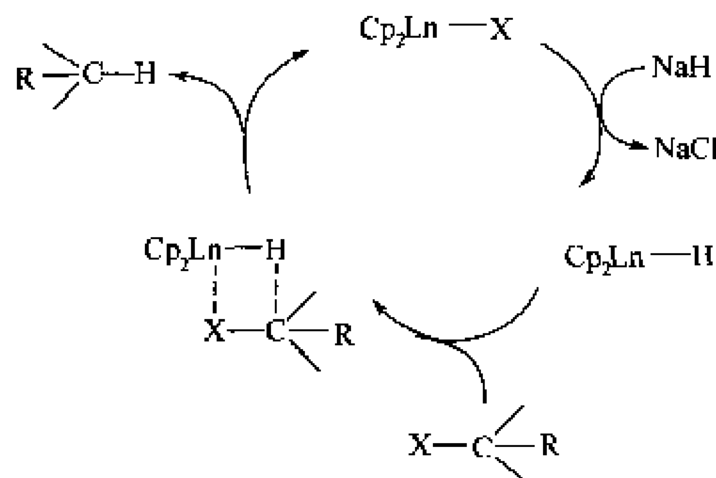
2.2.4.2 催化有机卤化物脱卤

脱卤反应不仅在有机合成中是一类重要的官能团转换，同时由于有机卤化物是一类危害很大的环境污染物，脱卤不仅在学术上，而且在消除环境污染方面也具有重要的社会经济意义。钱长涛研究组发现茂稀土金属配合物与氢化钠组成的双组分体系可以高活性地催化烷基、烯基和芳香卤化物等有机卤代物脱卤，如图式 2-20[39]。



图式 2-20 Cp_2LnCl-NaH 体系催化有机卤化物脱卤

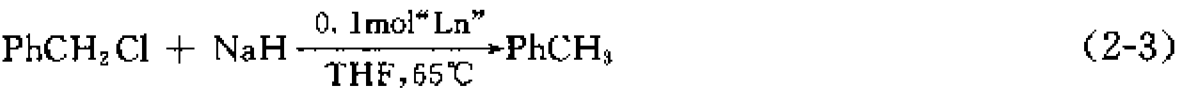
反应可能是由现场生成的稀土金属氢化物与卤代物通过协同的四中心过渡态进行的（见图式 2-21)。



图式 2-21 茂稀土金属配合物-氢化钠体系催化脱卤的可能机理

首先，茂稀土金属配合物与氢化钠发生复分解反应生成高活性的稀土金属氢化物；然后稀土金属氢化物与有机卤代物配位，碳-卤键被活化；经过一个四中心过渡态，碳-卤键

(C-X)和稀土金属-氢键(Ln-H)断裂，同时碳-氢键(C-H)和稀土金属-卤键(Ln-X)形成，完成催化循环，如图式2-21所示。等物质的量的稀土金属氢化物同样可以脱卤的事实支持了稀土金属氢化物是这一反应机理的活性物种的推测。但金属氢化物对有机卤代物的脱卤反应可以通过多种机理实现，如Lewis酸可以催化氢化钠对有机卤代物的脱卤反应。因此，茂稀土金属配合物也有可能同时作为Lewis酸催化脱卤过程［见式(2-3)］。



$$PhCH_2Cl + NaH \xrightarrow[THF,65℃]{0.1mol“Ln”} PhCH_3 \quad (2-3)$$

表 2-2 桥链对茂稀土金属配合物催化的苄氯脱卤的影响①

配合物	转化率/%②			
	12h	18h	24h	36h③
—	—	—	10	18
$(C_5H_5)_2YCl$	39	62	84	100
$(CH_2)_5(C_5H_4)_2YCl(THF)$	50	82	100	—
m-$C_6H_4(CH_2C_5H_4)_2YCl(THF)$	10	—	24	41
$O(CH_2CH_2C_5H_4)_2YCl$	69	93	100	—
$MeN(CH_2CH_2C_5H_4)_2YCl$	26	40	63	100
2,5-$OC_4H_2(CH_2C_5H_4)_2YCl$	42	72	98	100

① Ln∶NaH∶$PhCH_2Cl$=0.1∶4∶1。

② GC产率。

③ 反应时间。

与还原烯烃类似，采用桥联策略对茂基配体的修饰同样可以改善相应的稀土金属配合物在催化脱卤中的催化活性。例如与还原末端烯烃一样，在不同的二茂稀土金属氯化物催化氢化钠对苄氯脱卤的反应中引入含配位杂原子氧或氮的桥链可以使相应的桥联二茂稀土金属氯化物的催化活性显著升高(表2-2)[40]。由于可能同时存在多种催化机理，因此不同二茂稀土金属氯化物-氢化钠体系(Cp_2LnCl-NaH)催化有机卤代物脱卤的规律性没有其在还原烯烃反应中表现得明显。

2.2.4.3 催化甲基丙烯酸甲酯立体选择性聚合

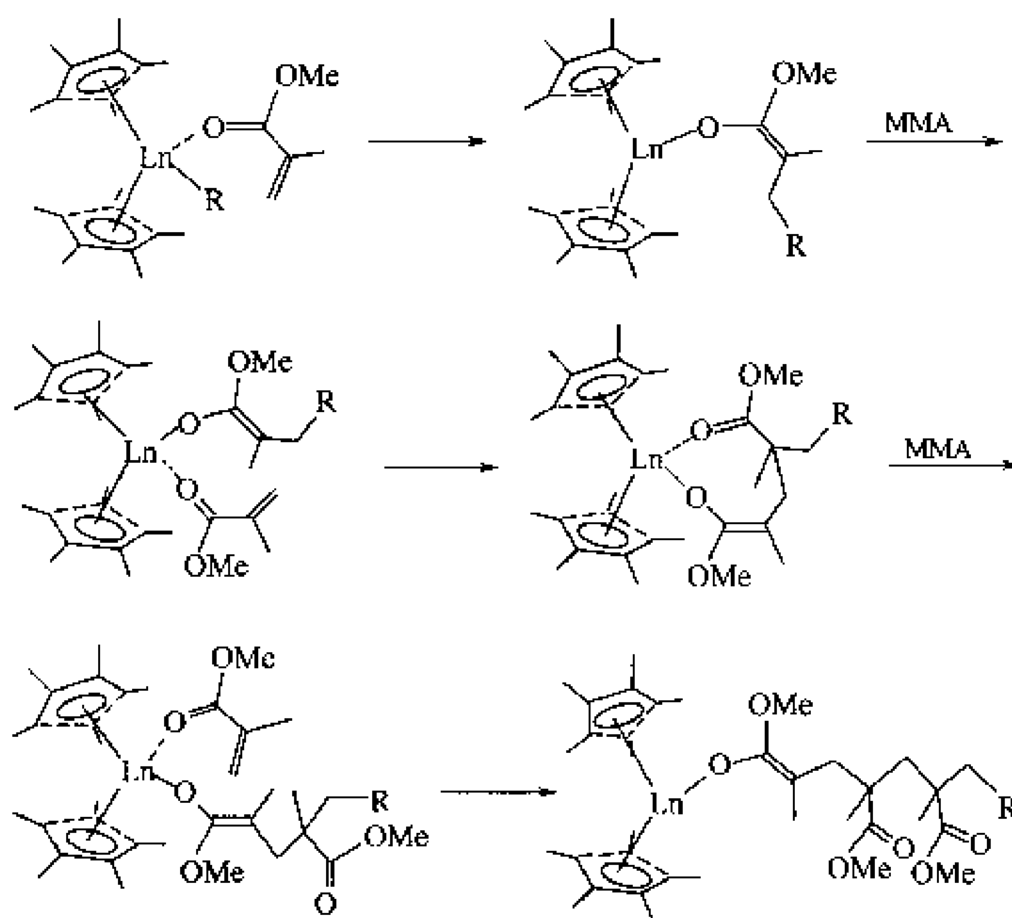
聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是用途广泛的高分子材料。不同的聚合途径生成的聚甲基丙烯酸甲酯的微观结构、分子量和分子量分布有很大不同，因而聚合物的性能各异。近年来，茂稀土金属有机配合物催化甲基丙烯酸甲酯聚合的研究引起了人们的关注。研究表明茂稀土金属有机配合物促进的甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合的机理与已知的自由基聚合和阴离子聚合不同，产生的聚合物的微观结构和性能也不同。更令人感兴趣的是调节茂稀土金属配合物的结构即可以有效控制PMMA链的立体构型等微观结构，从而获得具有期望性能的聚合物。因此，近年来茂稀土金属配合物促进的甲基丙烯酸甲酯聚合的研究受到广泛的关注。表2-3列出了部分文献报道的典型的茂稀土金属配合物催化MMA聚合的结果[41~43]。

表 2-3 典型的茂稀土金属配合物催化MMA聚合的结果

配合物	T_p/℃	时间/h	产率/%	规整性/%		
				mm	mr	rr
$(C_5Me_5)_2SmH$	0	1	99	—	—	95
$(C_5Me_5)_2SmCH(TMS)_2$	0	2	93	6	14	80
$Me_2Si(C_5Me_4)_2NdCH(TMS)_2$	0	3	90	3	15	82
$Me_2Si(C_5Me_4)[(R)$-menthyl $C_5Me_3]LuN(TMS)_2$	25	20	24	10	17	73
$Me_2Si(C_5Me_4)[(R)$-neo-menthyl $C_5Me_3]LaN(TMS)_2$	−35	160	100	94	5	1

Yasuda[41,42]等研究表明二茂稀土金属氢化物和烷基配合物[$(Me_5C_5)_2LnR$(Ln＝Sm，Yb；R＝H，Me)]可以高效催化甲基丙烯酸甲酯进行立体规整的活性聚合(M_w/M_n<1.05)，聚合物的分子量高达 $M_n>10^5$，而且间规立构的比例达到95%。其他多个小组的研究也得到类似的结果。Marks[43]等也报道了桥联二茂稀土金属配合物催化甲基丙烯酸甲酯的聚合，其中非手性的配合物给出间规聚合物，与 Yasuda 的非桥联茂稀土金属配合物一致。但当在茂环上引入手性取代基时，聚合物的规整性可以被反转。如茂环上被新薄荷基[(＋)-neomenthyl] 取代的催化剂给出等规 PMMA，而薄荷基[(－)-menthyl] 取代的催化剂给出间规 PMMA。这说明茂金属配合物骨架对聚合过程的立体选择性有控制作用。Do[44]等的研究结果也证实了这种控制作用。他们以二甲基硅桥联芴基四甲基环戊二烯基稀土金属氨基配合物为催化剂进行甲基丙烯酸甲酯的聚合，虽然转化率很低，但发现所得到的聚合物以等规结构为主。

茂稀土金属配合物催化的甲基丙烯酸甲酯聚合一般认为是通过配位活化机理进行的，如图式 2-22。



图式 2-22　茂稀土金属配合物催化 MMA 聚合机理

由于稀土金属离子亲氧性强，首先单体 MMA 通过羰基与茂稀土金属配合物配位，单体中的双键再与中心金属离子作用而得到活化；接着茂稀土金属配合物的轴向 σ 配体对配位的 MMA 进行1,4-共轭加成形成稀土金属烯醇氧基配合物，同时空出一个配位点；接着第二分子的单体 MMA 再配位并被活化，然后与烯醇氧基配合物进行1,4-共轭加成实现链的增长。由于单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)在插入聚合链实现链增长之前已经先与茂稀土金属配合物配位，因此茂稀土金属配合物的结构骨架和茂环的取代基都可能通过空间作用对单体的配位取向产生影响，从而改变聚合物链的微观立体结构。这与上述实验观察到的结果一致。

钱长涛小组研究了二甲基硅基和二苯基亚甲基桥联芴基环戊二烯基稀土金属配合物催化甲基丙烯酸甲酯的聚合，发现此类稀土金属配合物表现出较高的催化活性和间规选择性(表 2-4)[18]。

表 2-4　单原子桥联二茂稀土金属配合物催化 MMA 聚合的结果①

二茂稀土金属配合物	T_p/℃	t_p/h	转化率/%	规整性/%		
				rr	rm	mm
$Me_2Si(Flu)(C_5H_4)DyN(TMS)_2$	20	1	81	61	31	8
	0	1	82	64	27	9
	−20	0.5	98	59	27	4
	−78	0.5	90	73	21	6
	−95	1	100	80	20	0
$Me_2Si(Flu)(C_5H_4)DyCH(TMS)_2$	20	1	100	60	33	7
	0	0.5	89	59	34	7
	−78	1	61	52	36	12
$Me_2Si(Flu)(C_5H_4)ErN(TNS)_2$	0	2	67	67	26	7
	−78	0.5	100	82	18	0
	−95	1	83	83	17	0
$Me_2Si(Flu)(C_5H_4)ErCH(TMS)_2$	0	0.5	100	56	29	15
	−78	0.5	48	68	26	4
$Ph_2C(Flu)(C_5H_4)LuN(TNS)_2$	0	2	73	28	54	18

① 催化剂摩尔分数为 0.5%；溶剂为甲苯。

总体上氨基配合物的活性高于相应的烷基配合物，且温度对聚合活性有较大的影响。当温度升高时，此类桥联二茂型稀土金属烷基配合物的活性升高，而氨基配合物的活性下降。如以氨基配合物 $Me_2Si(Flu)(C_5H_4)DyN(TMS)_2$ 为催化剂在 0～20℃反应 1h，转化率为 80%左右，而在−20 ℃和 −78℃时 0.5h 转化率分别提高到 98%和 90%以上。而当以烷基配合物 $Me_2Si(Flu)(C_5H_4)DyCH(TMS)_2$ 为催化剂时，20℃，1h 转化率为 100%，在−78℃时 1h 转化率降到 61%。但两类催化剂在低温时都表现出较高的立体选择性[18,33]。

在催化甲基丙烯酸甲酯的聚合时，桥链中含有配位杂原子的桥联二茂型稀土金属配合物，如 1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属配合物，则表现出与一般桥联二茂稀土金属配合物所不同的性质。当 1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属烷基和氨基配合物 [$O(CH_2CH_2C_9H_6)_2LnR$;R = CH_2TMS, $N(TMS)_2$]被用作催化剂催化甲基丙烯酸甲酯的聚合时，它们表现出了与非桥联二茂稀土金属配合物和非配位性桥联二茂稀土金属配合物都不同的特点（表 2-5）。

表 2-5　*rac*-$O(CH_2CH_2C_9H_6)_2Ln$-R 催化 MMA 聚合结果①

Ln	R	溶剂	T_p/℃	转化率/%	规整性/%		
					rr	rm	mm
Y	$N(TMS)_2$	THF	30	6	45	32	23
Y	$N(TMS)_2$	THF	0	26	27	21	52
Y	$N(TMS)_2$	THF	−25	62	18	19	63
Yb	CH_2TMS	DME	30	22	53	30	17
Yb	CH_2TMS	DME	0	42	56	28	16
Yb	CH_2TMS	DME	−50	56	18	16	66
Yb	CH_2TMS	Tol	−25	28	30	20	50
Y	$N(TMS)_2$	THF	5	13	43	28	29
Nd	$N(TMS)_2$	THF	5	30	44	28	28
Yb	$N(TMS)_2$	THF	5	11	54	32	14
Lu	$N(TMS)_2$	THF	5	13	57	31	12
Dy	CH_2TMS	DME	0	77	50	28	22

① 反应条件：催化剂摩尔分数为 0.2%，反应时间为 9h。

由表 2-5 可见，不仅所得聚合物的分子量可以高达 $M_n>10^6$，而且聚合物的微观立体结构随着聚合温度的变化有明显的改变，甚至可以反转。如当聚合温度从 30℃降至－25℃时，以氨基配合物(**2-15e**)*rac*-$O(CH_2CH_2C_9H_6)_2YN(TMS)_2$ 为催化剂在四氢呋喃中聚合，聚合物(PMMA)的 rr/rm/mm 结构的比例(%)从 45/32/23 转变为 18/19/63，即从间规结构为主转变为等规结构为主。相应的烷基配合物也表现出同样的趋势。如以外消旋镱烷基配合物(**2-14b**) *rac*-$O(CH_2CH_2C_9H_6)_2YbCH_2TMS$ 为催化剂，在 DME 中甲基丙烯酸甲酯聚合的选择性(%)(rr/rm/mm)从 30℃时的 50/30/17 转变为－78℃时的 18/16/66。这种聚合过程中立体选择性反转是已知的其他稀土金属催化剂所不具备的[30]。

对于 *rac*-$O(CH_2CH_2C_9H_6)_2LnX$ 配合物催化甲基丙烯酸甲酯聚合过程中立体选择性随温度的变化，作者认为与此类配合物特有的外消旋异构体和内消旋异构体之间的相互转换有关。当轴向的 σ 配体的立体位阻较小时，1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属配合物在溶液中内消旋异构体和外消旋异构体之间存在平衡，并随温度变化而移动，从而导致 1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属配合物催化 MMA 聚合过程中立体选择性的变化。由茂稀土金属配合物催化 MMA 聚合的机理（图式 2-22）可以看出，催化的活性物种是茂基稀土金属烯醇盐。因此，作者设计了立体位阻相当的桥联茂基稀土金属烷氧基配合物 $O(CH_2CH_2C_9H_6)_2LnO^iPr$作为催化剂模型，并通过^{1}H NMR 观察到外消旋异构体与内消旋异构体之间存在随温度变化的平衡关系。在低温溶液中($THF\text{-}d_8$)此模型配合物以外消旋异构体为主。而当温度升高时部分外消旋异构体转变为内消旋异构体。如室温时外消旋异构体对内消旋异构体的比例为 3∶1。这些研究有力地支持了 1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属配合物催化 MMA 聚合过程中立体选择性反转是源于作为催化活性物种的配合物的外消旋异构体和内消旋异构体之间的相互转换。

2.3 配位性侧链修饰的茂稀土金属有机配合物的合成、结构及反应

2.3.1 环戊二烯基和茚基的配位性侧链修饰

非配位性的桥联作用并不改变稀土金属离子的电子配位饱和程度。桥联作用是通过限制茂基配体的运动自由度而提高茂稀土金属配合物的稳定性，通过桥链的刚性调节茂稀土金属配合物反应锥形角而改变其反应活性的。茂稀土金属配合物的稳定性和反应活性还可以通过改变中心金属离子的电子配位饱和度加以调节。在茂基上引入配位性侧链是实现调节中心金属离子电子配位饱和度的有效途径。已报道的几种主要的含配位性侧链的环戊二烯基和茚基配体如图 2-16 所示[45]。

由于配位键的强度较弱，随着配位环境的变化，侧链可以配位，也可以游离，从而在可以稳定配合物的同时使配合物保持一定反应性能。钱长涛研究组最早将含有氧和氮杂原子侧链的 2-甲氧乙基和 *N*,*N*-二甲氨基乙基环戊二烯基和茚基引入茂稀土金属有机化学领域，合成了系列茂稀土金属配合物，并研究了它们的结构和性质，获得了许多有意义的结果[46]。随后其他多个小组也陆续将含有配位性侧链的环戊二烯基用于茂稀土金属配合物的研究，其中包括手性和负离子侧链。

2.3.2 2-甲氧乙基环戊二烯基单茂稀土金属配合物

由于易于歧化的缘故，单茂稀土金属配合物稳定性差，文献报道相对较少。含有配位性侧链的茂基稀土金属有机配合物的稳定性明显提高，因此可以获得一些简单的环戊二烯基难

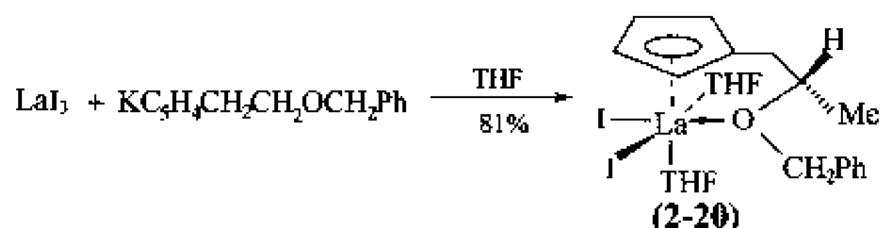
图 2-16　含配位性侧链的环戊二烯基和茚基配体

以稳定的单茂轻稀土金属配合物。钱长涛研究组首先报道以三碘化钐和 2-甲氧乙基环戊二烯基钾反应以中等产率获得了单茂配合物(**2-19**)，如图式 2-23[17]。X 射线单晶衍射结构分析表明配合物(**2-19**)含有两分子配位的四氢呋喃(THF)，同时甲氧乙基中的氧原子还与中心金属形成分子内配位键（见图 2-17)。由于侧链的配位，两个配位的四氢呋喃分子和碘离子都只能为顺式取向。

图式 2-23　$(MeOCH_2CH_2C_5H_4)SmI_2(THF)_2$ 的合成

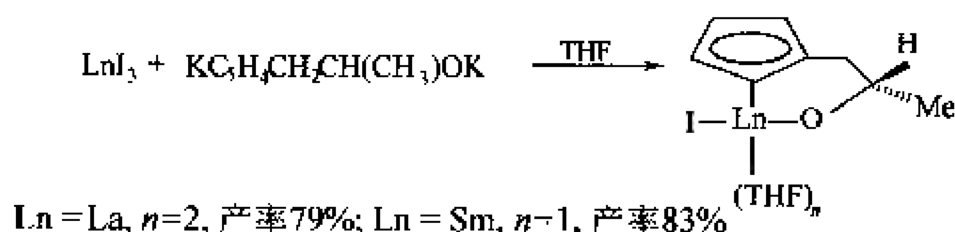
图 2-17　配合物(**2-19**) $(MeOCH_2CH_2C_5H_4)SmI_2(THF)_2$ 的晶体结构

之后，Collin[48]等报道了使用了手性的醚基侧链修饰的环戊二烯配体的配合物(**2-20**)(图式 2-24)。虽然未有其晶体结构数据报道，但可以认为与含 2-甲氧乙基侧链的茂基配合物的结构一致。用此手性配合物催化环戊二烯和丙烯腈的不对称 Diels-Alder 反应的诱导效果很差。



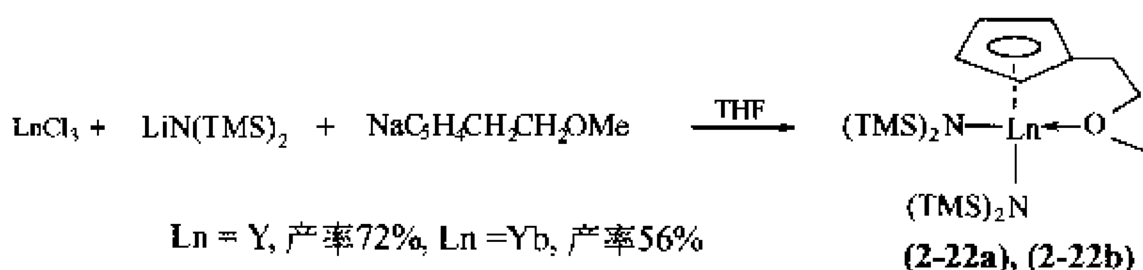
图式 2-24　含手性侧链的单茂稀土金属配合物的合成

Collin 小组还合成了侧链与稀土金属离子形成 Ln-O 共价键的单茂稀土金属配合物(**2-21a**)、(**2-21b**)，但没有详细的结构或反应性能报道，如图式 2-25 所示[49]。



图式 2-25　含共价侧链的单茂稀土金属配合物的合成

钱长涛[50]研究组通过一锅煮法直接从稀土金属三氯化物、茂钠和氨基锂出发以中等产率合成了 2-甲氧乙基环戊二烯基单茂稀土金属氨基配合物(**2-22a**)、(**2-22b**)(图式 2-26)。与相应的碘化物不同，尽管合成反应是在四氢呋喃中进行的，这类单茂配合物是非溶剂化的，因此这些单茂氨基配合物中的稀土金属离子应是电子配位不饱和的。关于它们的结构和反应性能的研究还有待深入进行。



图式 2-26　电子配位不饱和的单茂稀土金属氨基配合物

文献还有一些其他含稀土金属的单茂结构的配合物的报道，但往往单茂结构并不是独立存在的，因此本文没有将其包括在内。

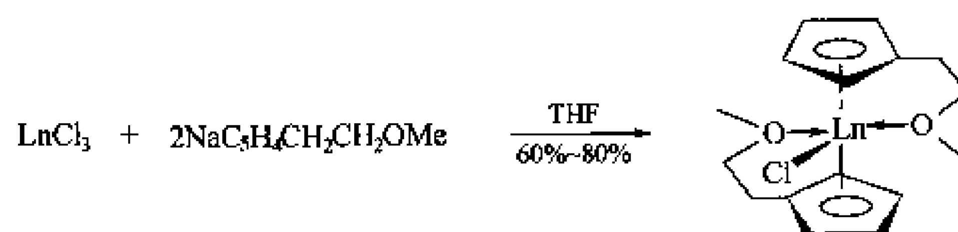
2.3.3　2-甲氧乙基环戊二烯基二茂稀土金属配合物

2.3.3.1　双 2-甲氧乙基环戊二烯基三价稀土金属配合物

钱长涛研究组系统地研究了双 2-甲氧乙基环戊二烯基二茂稀土金属氯化物，成功地合成了包括离子半径最大的稀土元素镧在内的整个系列的二茂型稀土金属氯化物(**2-23a**)～(**2-23l**)，如图式 2-27[51]。

X 射线单晶衍射结构分析表明镧配合物(**2-23a**)是氯桥的二聚体结构（图 2-18），而离子半径相对较小的钕等其他稀土金属元素的同系列配合物都为非溶剂化的中性单体结构。

由晶体结构可以看出，两个侧链的氧原子都与中心金属离子配位，因此在镧配合物中，中心金属离子的配位数为 10，比其他同系列配合物的配位数高。



图式 2-27 $(MeOCH_2CH_2C_5H_4)_2LnCl$ 的合成

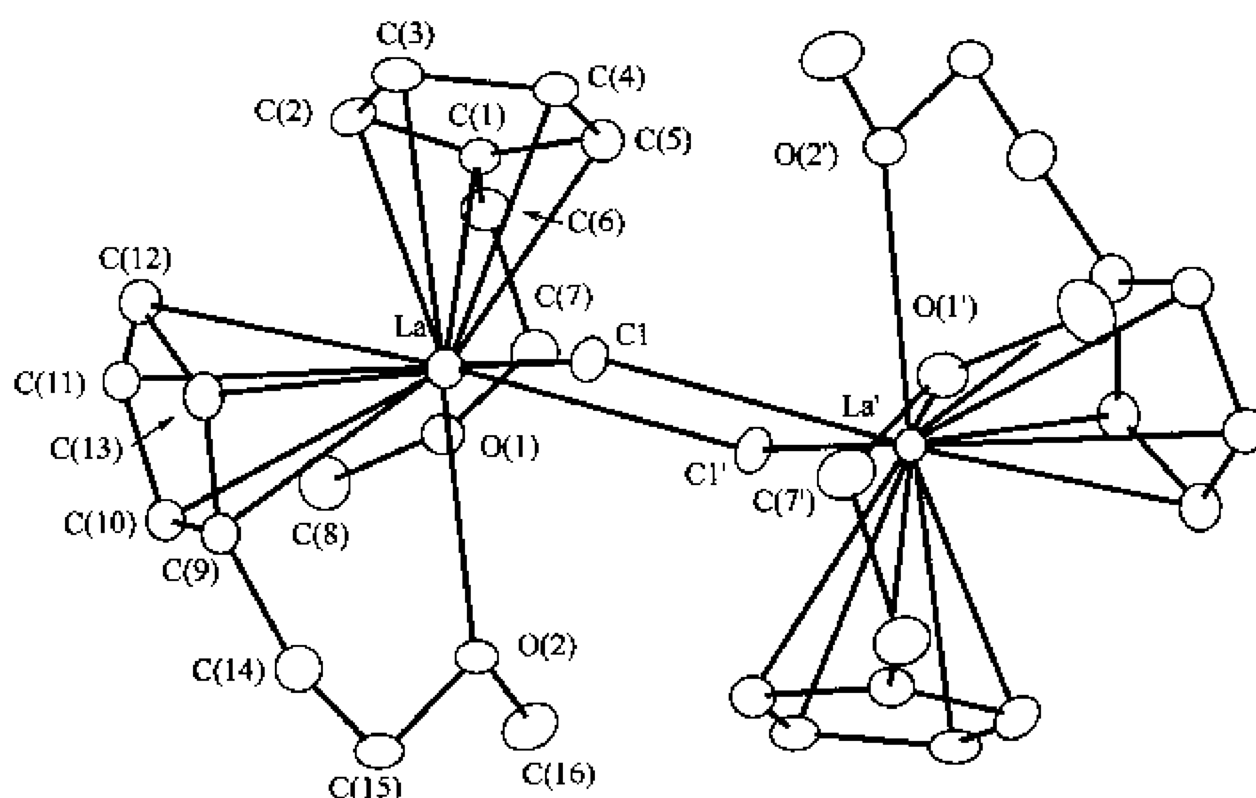
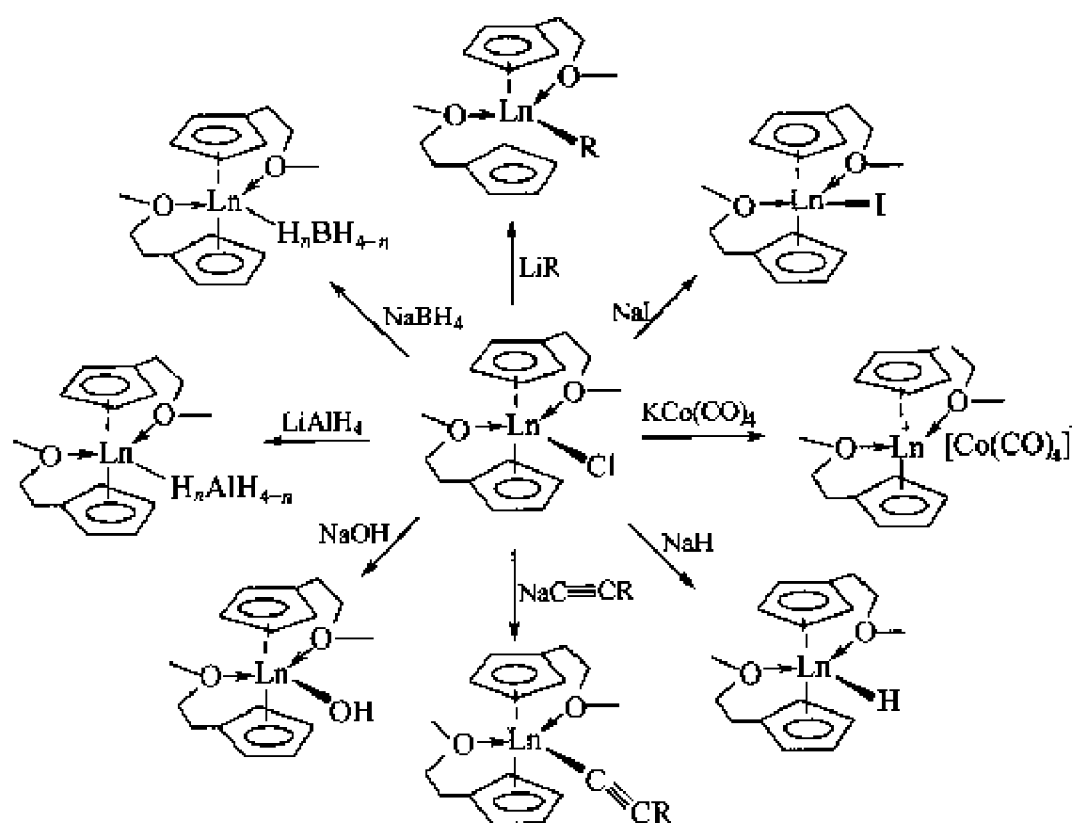


图 2-18 配合物(**2-23a**) $[(MeOCH_2CH_2C_5H_4)_2LaCl]_2$ 的晶体结构

二茂稀土金属氯化物是合成其他二茂稀土金属配合物的最主要前体。2-甲氧乙基环戊二烯基能很好地稳定二茂稀土金属配合物，因此从相应的氯化物出发，可获得包括氢化物在内的各类相应的二茂稀土金属配合物，如图式 2-28 所示。当相应的稀土金属氯化物与碘化钠反应时，氯即被碘取代。其中所得的双 2-甲氧乙基环戊二烯基碘化镧也转变为单体结构，两个侧链中的氧原子仍然与中心金属离子形成分子内配位键。



图式 2-28 双甲氧乙基环戊二烯基稀土金属氯化物的转化

双2-甲氧乙基环戊二烯基稀土金属氯化物在四氢呋喃中室温下可以与碱反应得到相应的氢氧化物，可见醚基修饰的环戊二烯基稀土金属配合物稳定性提高了很多。与1,1′-3-氧代五亚甲基桥联二茂稀土金属氯化物一样，双2-甲氧乙基环戊二烯基稀土金属氯化物也可以与氢化钠反应生成相应的二茂稀土金属氢化物。但与1,1′-3-氧代五亚甲基桥联二茂稀土金属氢化物相比，双2-甲氧乙基环戊二烯基稀土金属氢化物的反应活性较低，低温下不能还原烯烃。一般来说，稀土金属-氢键(Ln-H)的反应活性应很高，可见中心金属离子的配位环境对配合物的反应性能有很大影响，因此可以通过选择π配体有效地调节配合物的活性。

X射线单晶衍射结构分析显示在固态时双2-甲氧乙基环戊二烯基稀土金属氢化物(**2-24**)和稀土金属氢氧化物(**2-25**)都是桥式二聚体结构，前者含氢桥，后者含羟基桥。代表性配合物的结构如图2-19、图2-20所示。

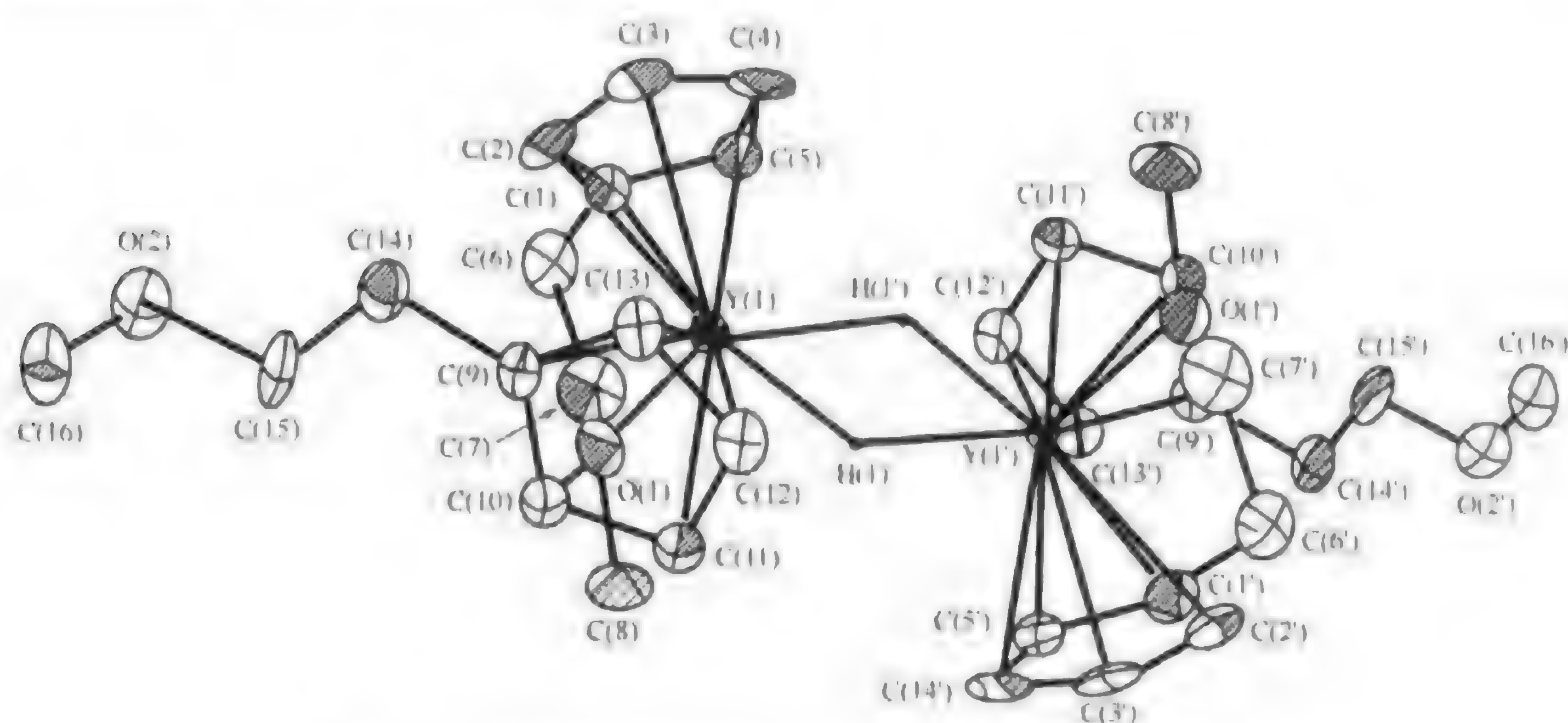


图2-19 配合物(**2-24**)$[(MeOCH_2CH_2C_5H_4)_2YH]_2$的晶体结构

从晶体结构可以看出配合物时只有一个侧链中的氧原子与中心金属离子形成分子内配位键，另一个侧链呈游离状态。这正与前面所说的配位性侧链随中心金属离子的配位环境变化对配合物结构的调节功能相一致。

与1,1′-3-氧代五亚甲基桥联二茂稀土金属氯化物不一样的是，双2-甲氧乙基环戊二烯基稀土金属氯化物可以与硼氢化钠反应生成相应的二茂稀土金属硼氢化物。由于BH_4^-的体积较大，稀土金属硼氢配合物的结构不同于氢化物，而与氯化物类似。理论上，BH_4^-与稀土金属离子作用的方式有四种，分别为单桥(Ⅰ)、双桥(Ⅱ)和三桥(Ⅲ)以及离子性静电作用，而且这些作用方式之间是可以相互转换的，如图式2-29。

目前经明确鉴定的只有图式2-29中(Ⅱ)和(Ⅲ)两种结构。即使是在位阻很大的茂稀土金属硼氢化物$[({}^tBuC_5H_4)_2Ln(\mu\text{-}H)_2B(\mu\text{-}H)_2]$中也没有观察到单桥(Ⅰ)和离子性的作用模式。然而，X射线单晶衍射结构分析表明，在双2-甲氧乙基环戊二烯基稀土金属硼氢化物中随着中心金属离子的半径不同，BH_4^-与稀土金属离子的作用方式也有不同。在离子半径较大的轻稀土元素(如Pr和Nd)的配合物中为三桥结构形式，而在离子半径较小的稀土元素(如Y和Yb)的配合物中为双桥结构形式。但^1H NMR分析表明在溶液中四

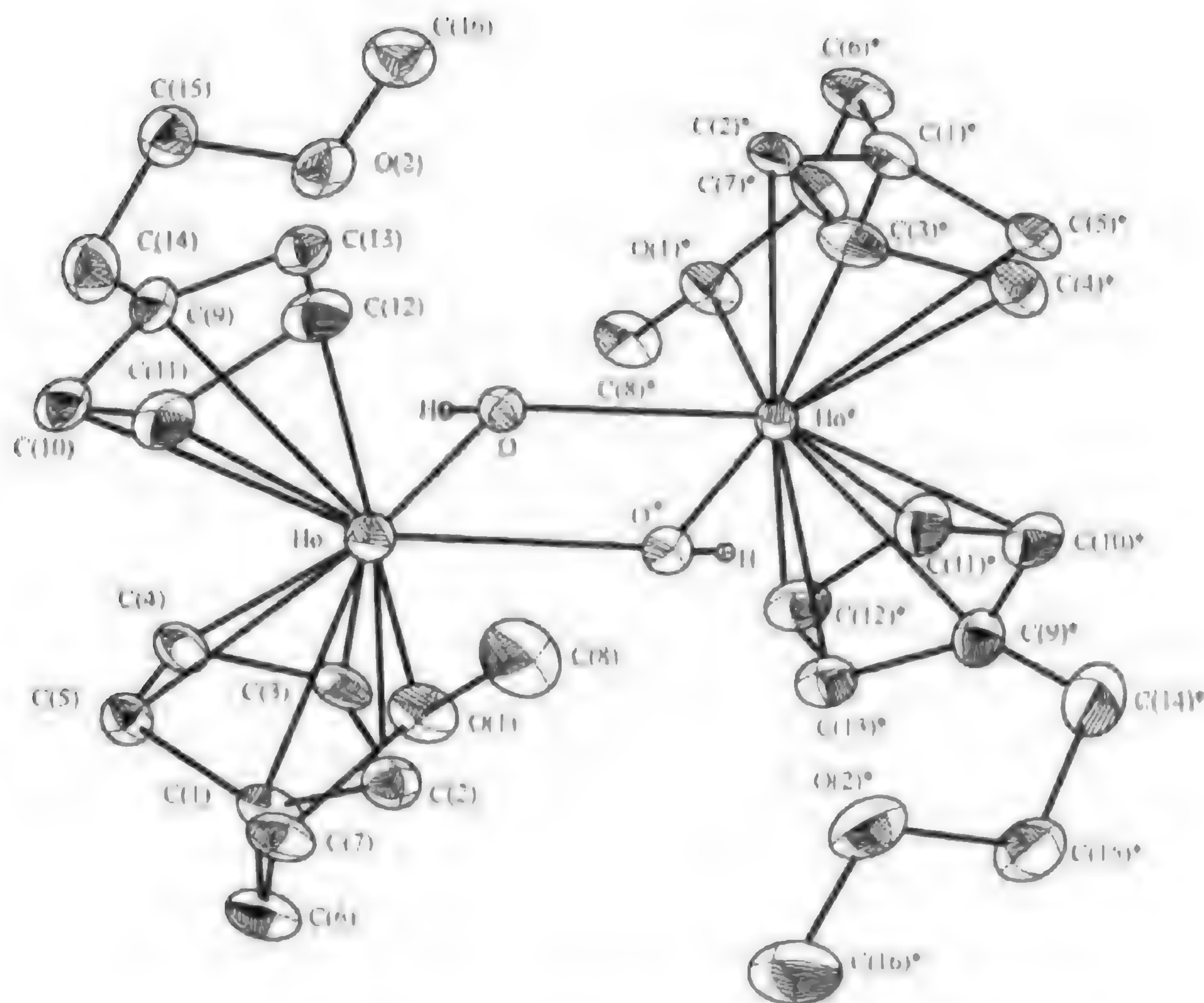
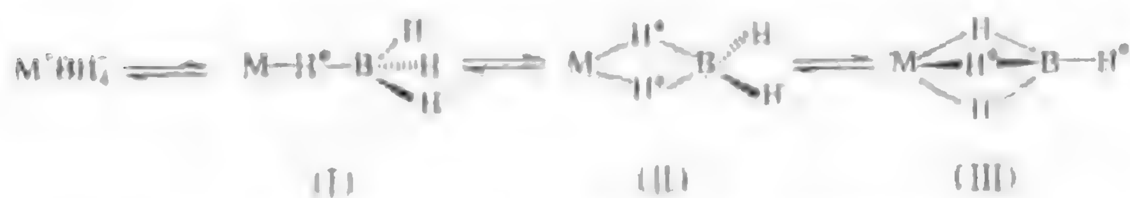


图 2-20 配合物(**2-25**) $[(MeOCH_2CH_2C_5H_4)_2Ho(OH)]_2$ 的晶体结构



图式 2-29 稀土金属离子与 BH_4^- 的可能作用模式

种结构可能同时存在，并相互转换。

双2-甲氧乙基环戊二烯基稀土金属氯化物也可以与其他负离子反应生成相应的二茂稀土金属配合物，如炔基配合物和烷基配合物等。其中比较独特的是，双2-甲氧乙基环戊二烯基稀土金属碘化物与 $KCo(CO)_4$ 在四氢呋喃中反应形成了离子性的二茂稀土金属配合物(**2-26**) $[(MeOCH_2CH_2C_5H_4)_2Ln(THF)]^+[Co(CO)_4]^-$。X射线单晶衍射分析显示(**2-26**)中配体的两个侧链都与稀土金属离子形成分子内配位键，正离子部分含有一分子溶剂四氢呋喃，且呈 C_2 对称，如图2-21[illegible]。而不含配位性侧链的类似配合物 $(C_5Me_5)_2Yb(CO)Co(CO)_3(THF)$ 则为一个非离子性的桥式羰基配合物[60]。

Collin和Schumann[illegible]两小组还分别报道了结构类似的手性醚基修饰的环戊二烯基二茂稀土金属配合物，但都没有系统地研究。另外，陈文启[illegible]小组采用环状醚基侧链修饰环戊二烯基，也合成了结构类似的二茂稀土金属氯化物，如图2-22所示。

2.3.3.2 双2-甲氧乙基环戊二烯基二价稀土金属配合物

稀土金属中只有钐(Sm(Ⅱ))、铕(Eu(Ⅱ))和镱(Yb(Ⅱ))存在稳定的二价配合物。采用2-甲氧乙基环戊二烯基钾与相应的二价稀土金属碘化物在THF中反应可以高产率地得到双

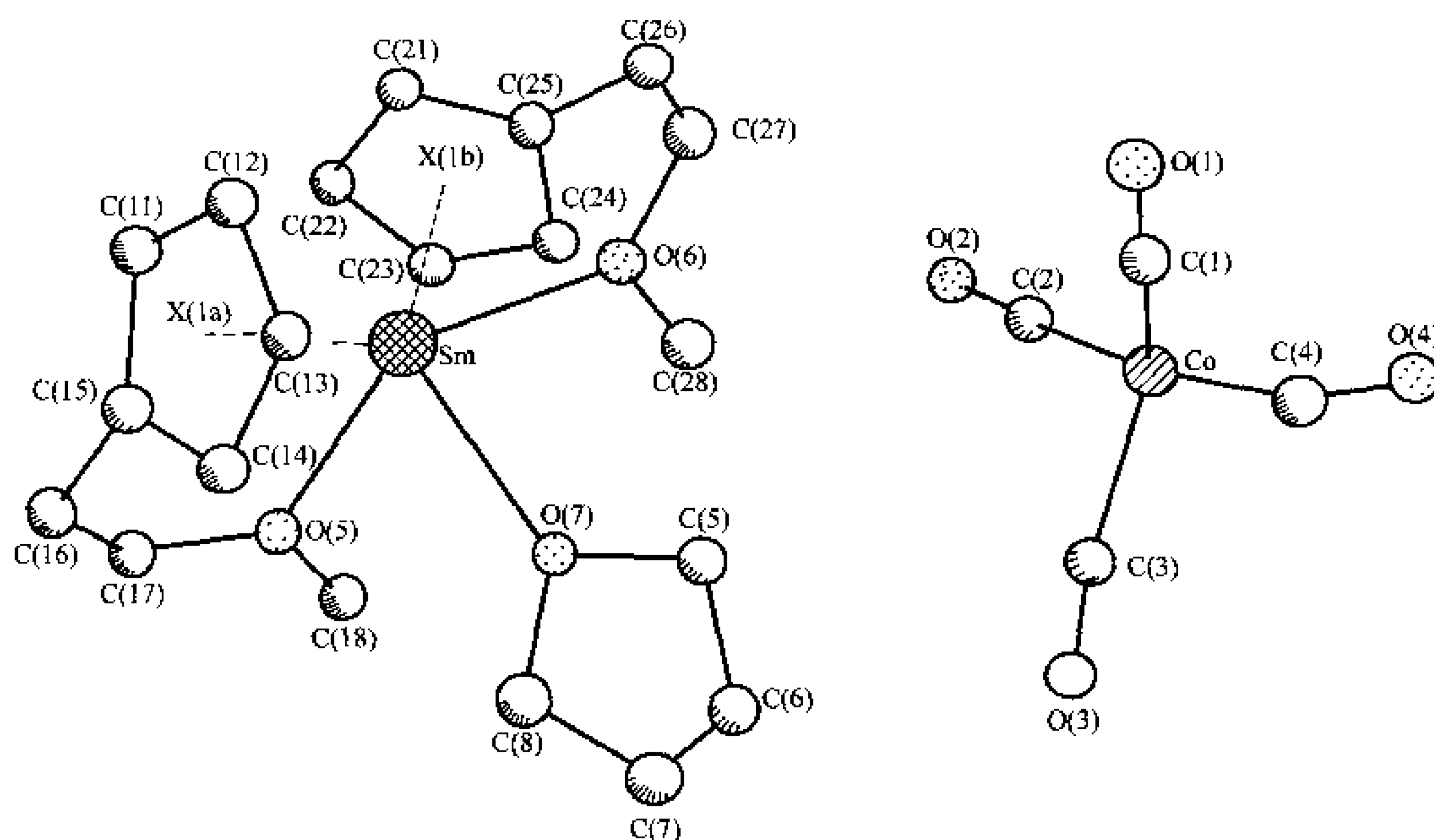


图 2-21　配合物(**2-26**)的晶体结构

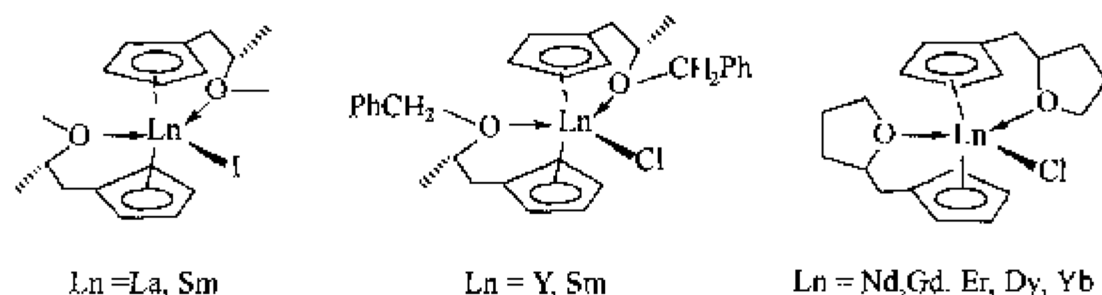
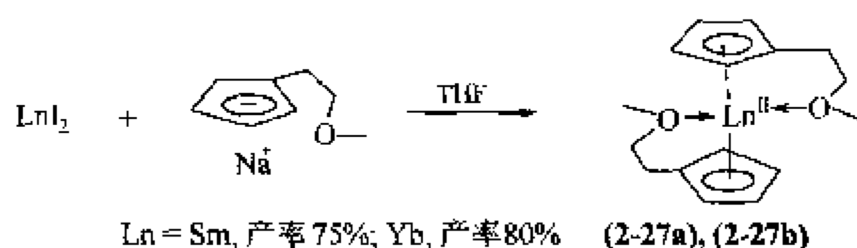


图 2-22　含手性配位侧链的二茂稀土金属氯化物

2-甲氧乙基环戊二烯基二价稀土金属配合物(**2-27a**)、(**2-27b**)，如图式 2-30[64]。



图式 2-30　2-甲氧乙基环戊二烯基二价稀土金属配合物的合成

^{1}H NMR 和 X 射线单晶衍射结构分析都显示配合物(**2-27b**)呈对称结构，除两个侧链中的氧原子与稀土金属离子配位外，还有一分子的溶剂(THF)配位（图 2-23）。但配位的溶剂(THF)分子可以在 50℃时真空除去，说明配位作用并不强。

Molander 等采用含手性醚基侧链的环戊二烯合成了结构类似的手性配合物，但对这些配合物的深入研究还有待开展（图 2-24）[65]。

2.3.4　2-甲氧乙基环戊二烯基三茂稀土金属配合物

三茂稀土金属配合物的稳定性在茂稀土金属配合物中是最高的，三茂稀土金属配合物也是最早被合成的稀土金属有机配合物。三茂稀土金属配合物的结构总体类似，且固态中一般为多聚体。但中心金属离子半径和茂环上的取代基对三茂稀土金属配合物的固态结构有明显的影响。如钱长涛等报道三甲基环戊二烯基镧可形成有趣的大环超分子四聚体结构，如

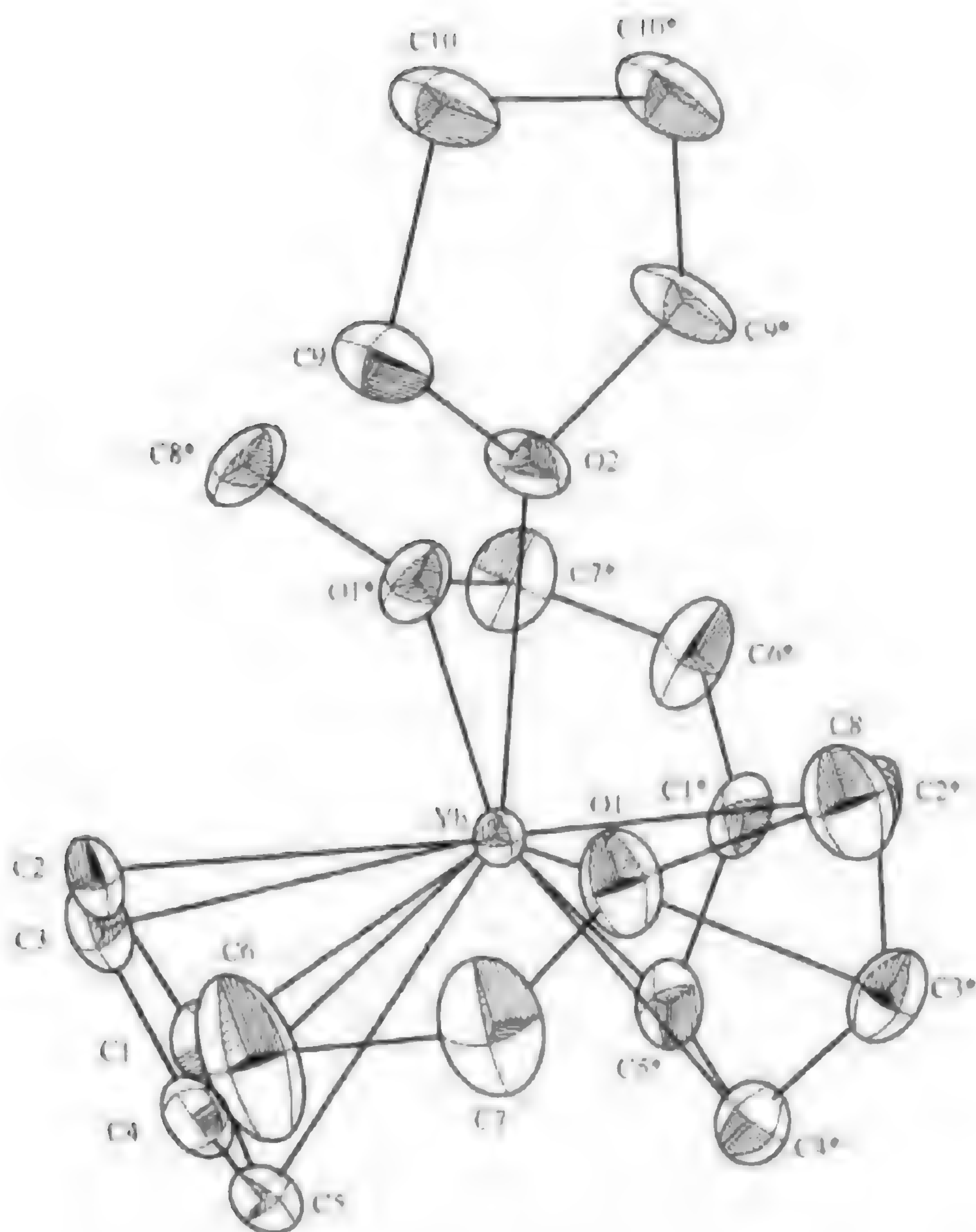
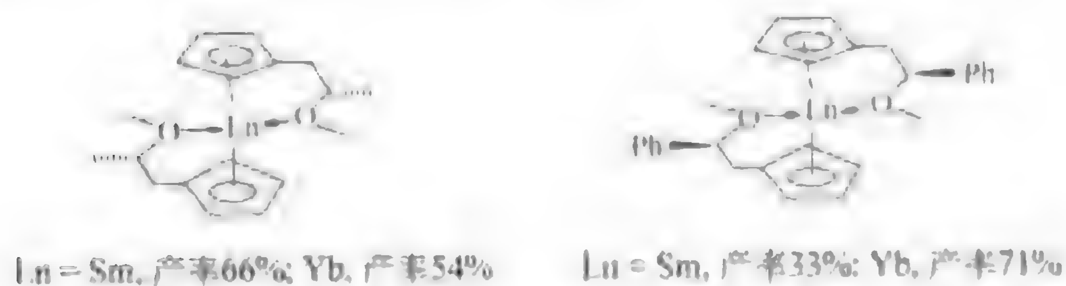


图 2-23 配合物(2-27b)[$(MeOCH_2CH_2C_5H_4)_2Yb(THF)$]的晶体结构



Ln = Sm, 产率66%; Yb, 产率54%　　　Ln = Sm, 产率33%; Yb, 产率71%

图 2-24 含手性配位侧链的二茂型二价稀土金属配合物

图2-25[illegible]。

均配型2-甲氧乙基环戊二烯基三茂稀土金属配合物(**2-28a**)—(**2-28g**)可以方便以过量的2-甲氧乙基环戊二烯基钠盐或钾盐与相应的稀土金属氯化物反应制得(图式2-31)。

均2-甲氧乙基环戊二烯基三茂稀土金属配合物的热稳定性很高，可以在真空下升华，因此这类配合物有可能成为有价值的气相沉积化学镀膜材料的前体。

X射线单晶衍射结构分析显示所有均配型2-甲氧乙基环戊二烯基三茂稀土金属配合物的结构都类似，中心金属离子的立体和电子配位都呈饱和状态[illegible]，三个侧链中，只有两个中的氧原子可以与中心金属离子形成分子内配位键，而剩下一个侧链呈游离状态，随中心金属离子半径的变化，同系列配合物的结构参数也呈有规律的变化。代表性配合物(**2-28a**)[$(MeOCH_2CH_2C_5H_4)_3La$]的晶体结构如图2-26所示。

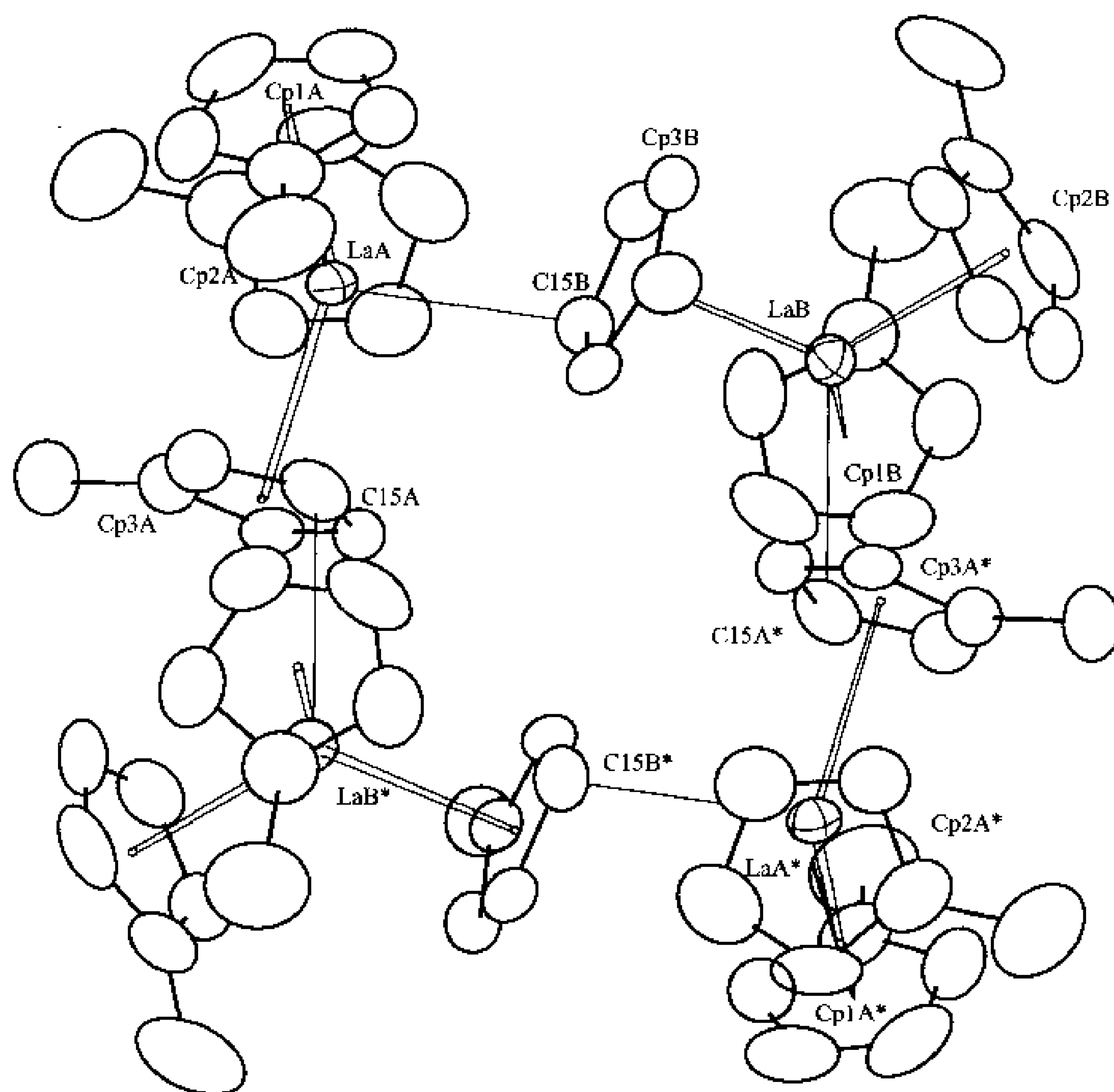
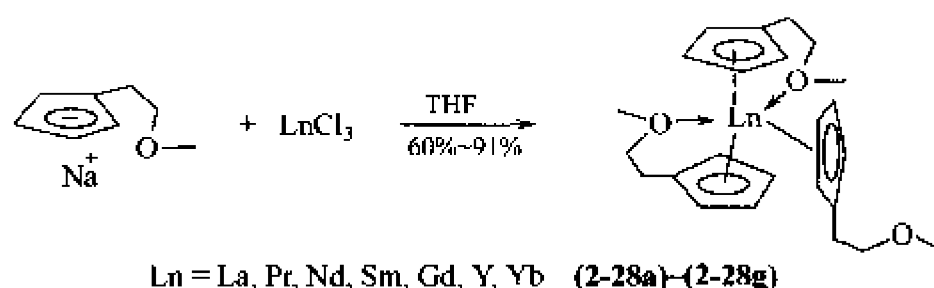


图 2-25 $[(MeC_5H_4)_3La]_4$ 的晶体结构



图式 2-31 $(MeOCH_2CH_2C_5H_4)_3Ln$ 的合成

含有不同环戊二烯基配体的非均配型三茂稀土金属配合物，则可以通过相应的单茂稀土金属氯化物或二茂稀土金属氯化物合成[68]。

由于简单的环戊二烯基只能稳定离子半径较小的稀土元素的二茂氯化物，而且 2-甲氧乙基环戊二烯基单茂轻稀土金属氯化物也不稳定，因此离子半径较大的轻稀土元素的只含有一个 2-甲氧乙基环戊二烯基的三茂型稀土金属配合物$[(C_5H_5)_2Ln(MeOCH_2CH_2C_5H_4)]$不能通过此途径获得。钱长涛研究组则发展了方便的一锅煮合成法解决了这一问题，成功合成了包括离子半径最大的轻稀土元素镧在内的系列非均配型双环戊二烯基 2-甲氧乙基环戊二烯基三茂稀土金属配合物，如图式 2-32[69]。

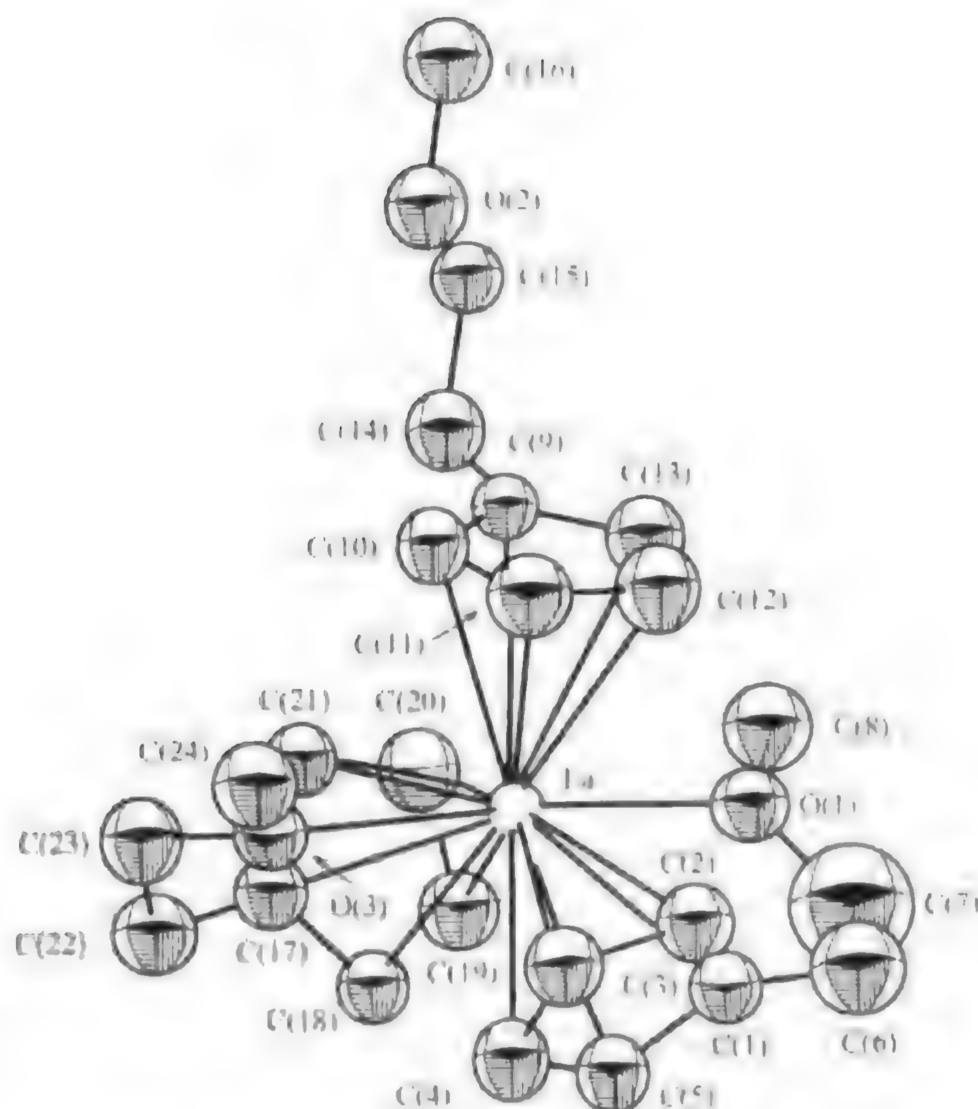
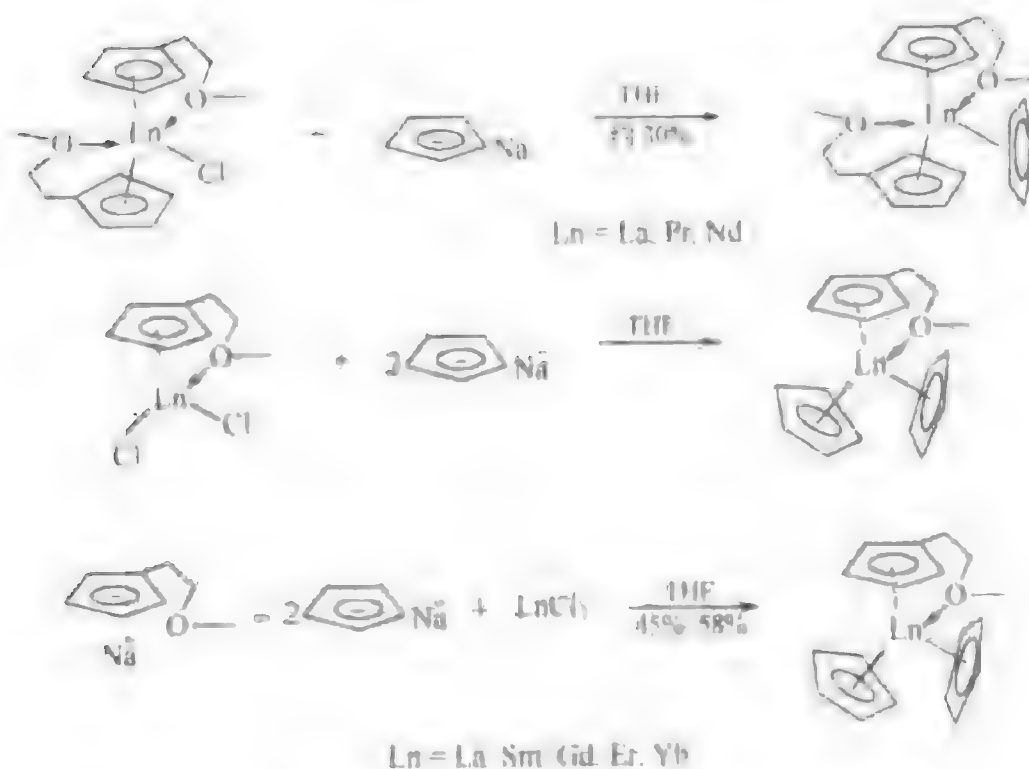


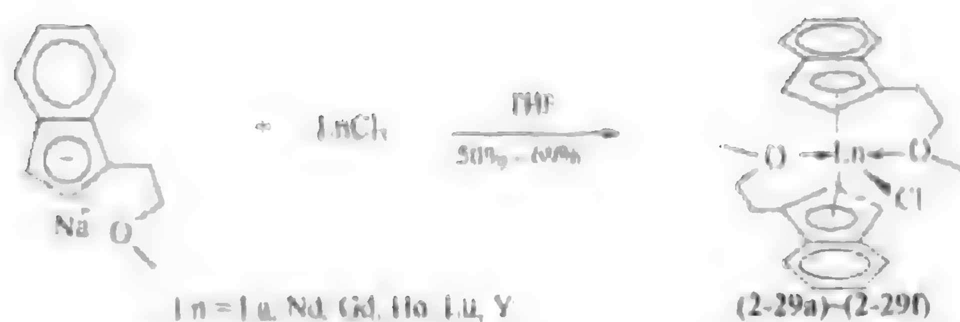
图 2-26　$(MeOCH_2CH_2C_5H_4)_3La$ 的晶体结构



图式 2-32　非均配型二茂稀土金属配合物的合成

2.3.5　配位性侧链修饰的茚基二茂稀土金属配合物

在以1,1'-3-氧代五亚甲基为桥链的桥联二茂稀土金属配合物中，以茚基替代环戊二烯基使得相应的桥联茂稀土金属配合物的结构有很大的变化。在此基础上，钱长涛研究组也研究了含配位性侧链的茚基稀土金属配合物。类似于2-甲氧乙基环戊二烯基稀土金属配合物，包括轻稀土元素镧在内的双2-甲氧乙基茚基稀土金属氯化物(**2-29a**)～(**2-29f**)都可以方便地合成（图式2-33）[26]。



图式 2-33 $(MeOCH_2CH_2C_9H_6)_2LnCl$ 的合成

由于茚基的引入使配合物产生了手性，因此相应的二茂稀土金属配合物存在对映和非对映立体异构体，甚至构象异构体等，如图 2-27 所示。在可能的异构体中，(Ⅱ)和(Ⅳ)由于两个配位的侧链取向为顺式，立体位阻大，能量上不利；而在(Ⅰ)中侧链和茚基都为反式取向，能量上最为有利。由于稀土金属-碳π键的离子性强，异构体之间相互转换是可能的。

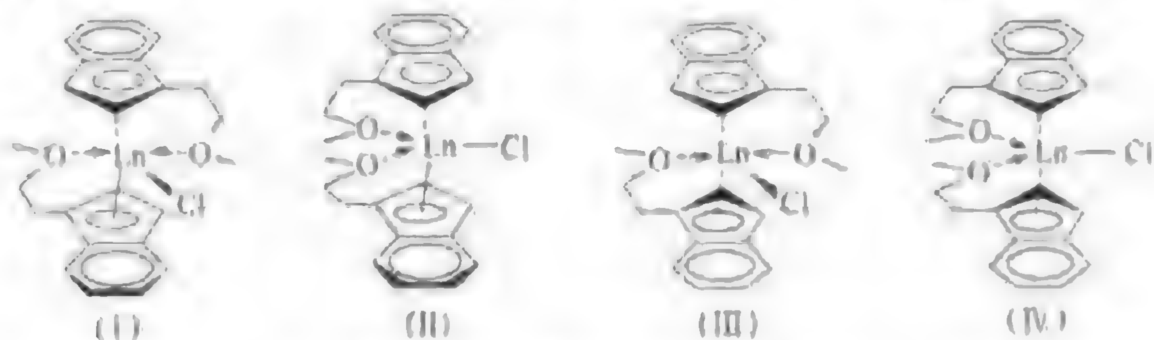


图 2-27 双 2-甲氧乙基茚基稀土金属氯化物的四种异构体

^1H NMR 分析表明在双 2-甲氧乙基茚基稀土金属氯化物中，离子半径最大的稀土元素镧的配合物存在四种异构体，但以图 2-27 中(Ⅰ)的形式为主，比例为 5∶2∶1∶1，而在离子半径较小的重稀土金属配合物中则主要为(Ⅰ)和另外一个比例很小的异构体(<5%)。可见立体位阻是决定各个异构体比例的主要因素。

与溶液中存在多种异构体不同，X 射线单晶衍射结构分析显示在固态时无论离子半径大的轻稀土元素或离子半径小的重稀土元素的配合物都是以能量上最有利的(Ⅰ)的形式存在。与双 2-甲氧乙基环戊二烯基氯化镧不同，包括镧配合物(**2-29a**)在内的双 2-甲氧乙基茚基稀土金属氯化物都是非溶剂化的单体（图 2-28）。

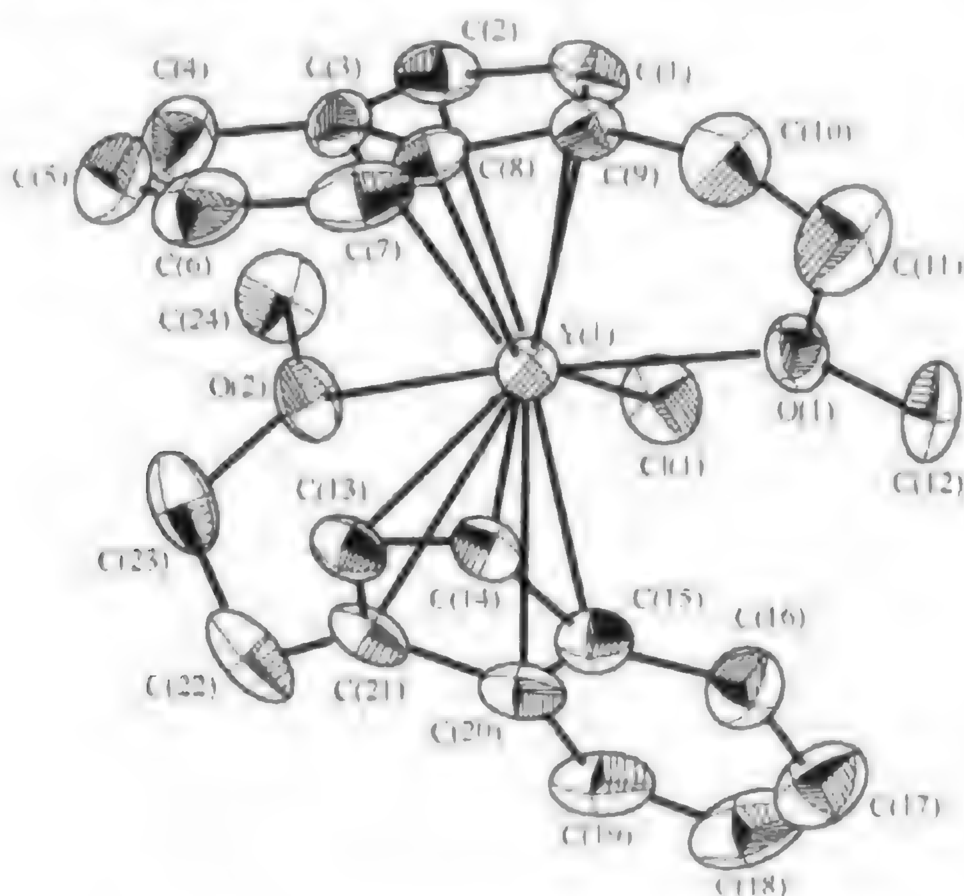
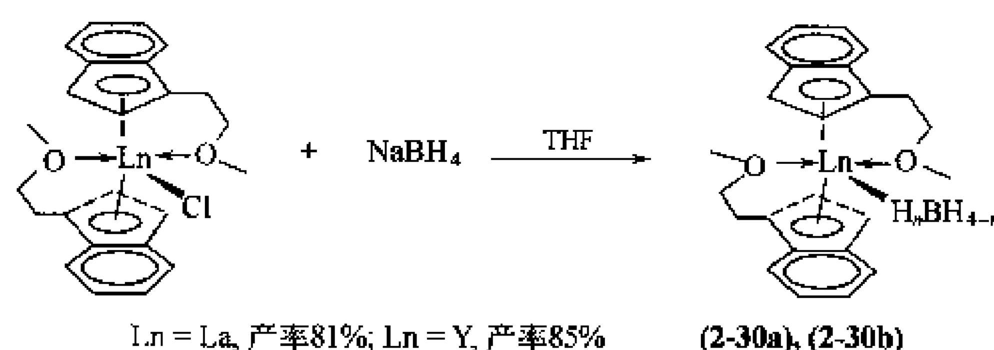


图 2-28 $(MeOCH_2CH_2C_9H_6)_2YCl$ 的晶体结构

由晶体结构可以看出，配合物中两个茚基都以 η^5 的模式与稀土金属离子配位，这与桥联配合物 1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属配合物的非对称结构不同。在后者中由于桥链的刚性只有一个茚基以 η^5 模式与稀土金属配位，另一个茚基明显倾向于 η^3 模式，而且是溶剂化的。

与双 2-甲氧乙基环戊二烯基稀土金属氯化物一样，双 2-甲氧乙基茚基稀土金属氯化物与硼氢化钠反应高产率地生成相应的稀土金属硼氢化物(**2-30a**)、(**2-30b**)，如图式2-34[71]。



图式 2-34　$(MeOCH_2CH_2C_9H_6)_2Ln(H_nBH_{4-n})$的合成

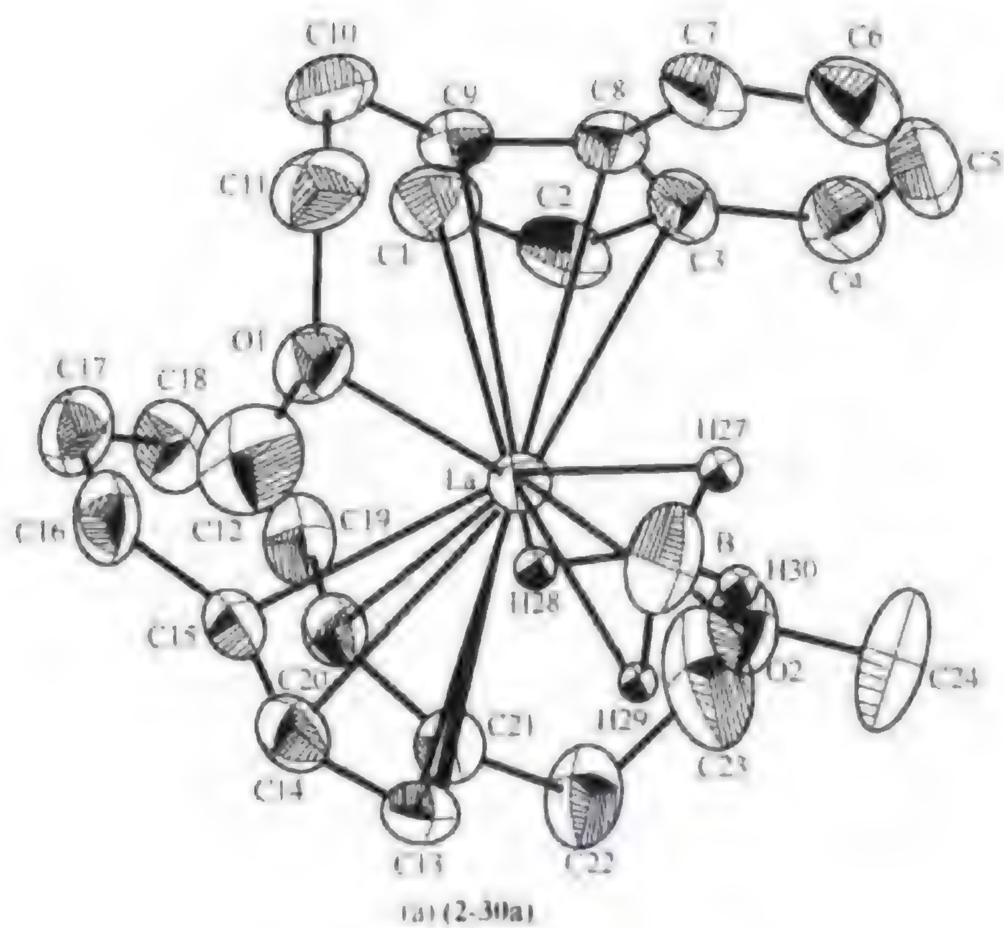
由于 BH_4^- 的位阻比氯离子(Cl^-)大，可以预期双 2-甲氧乙基茚基稀土金属硼氢化物的不同异构体(Ⅰ)～(Ⅳ)(图 2-27 中)之间的选择性应有所提高。^{1}H NMR 分析证实了这种预期。对双 2-甲氧乙基茚基硼氢化镧(**2-30a**)，溶液中只有两种异构体，比例为 9∶1，主要的一个异构体为侧链和茚基都为反式取向的结构(Ⅰ)的形式。而在离子半径较小的钇配合物(**2-30b**) 中，则只有(Ⅰ)一个异构体存在。可见两者都比相应的氯化物的选择性有大的提高。但在硼氢部分，都只有一组宽而且对称的四重峰 (J_{B-H} = 82Hz)，表明四个氢是可以快速相互转换的，没有桥氢和末端氢之分。也就是说在溶液中，BH_4^- 和稀土金属离子之间的四种作用形式都可能存在，并快速转换。

这类稀土金属硼氢化物不仅热稳定性很高，而且对空气的稳定性也有明显提高，甚至可以在干燥的空气中存放较长时间而不分解。与溶液中不同，在固态中配合物的中心金属离子与 BH_4^- 的作用方式与离子半径相关。X 射线单晶衍射分析显示在镧配合物(**2-30a**)中，金属离子与 BH_4^- 以三氢桥的形式作用，而在钇配合物(**2-30b**)中以双氢桥的形式存在 (图 2-29)。这与同类的环戊二烯基配合物相似。双 2-甲氧乙基茚基稀土金属硼氢化物的其他结构特征则与相应的氯化物非常类似。例如两个茚基都以 η^5 的模式与稀土金属离子配位，两个侧链中的氧原子都与稀土金属离子形成分子内配位键，而且配合物分子呈对称结构。

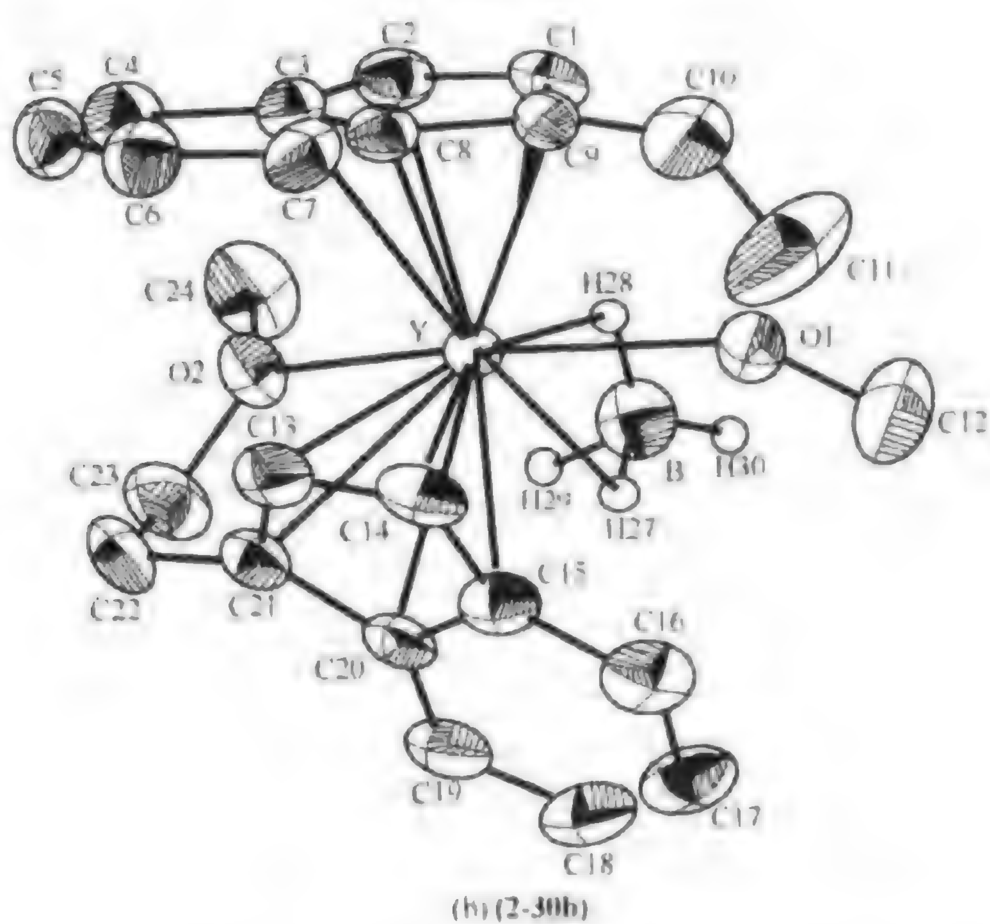
此外，钱长涛研究组还合成了含 *N*,*N*-二甲氨基乙基侧链的茚基配体和相应的二价稀土金属配合物：双 *N*,*N*-二甲氨基乙基茚基二价稀土金属配合物(**2-31a**)、(**2-31b**)，如图式 2-35。

X 射线单晶衍射结构分析显示配合物(**2-31b**)为非溶剂化的，而且配合物中茚基和侧链都为反式取向，镱配合物的晶体结构如图 2-30 所示[72]。

经过系统的研究，对含配位性侧链，如 2-甲氧乙基环戊二烯基和茚基稀土金属有机配合物的合成、结构及部分反应化学有了较为清晰的认识，但对这类配合物的催化性能的研究不多，有待进一步的探索。长期以来限制稀土金属有机配合物应用的一个重要因素是其对空气和湿气过分敏感。而通过研究可以看出，配位性侧链修饰的茂基稀土金属有机配合物对空

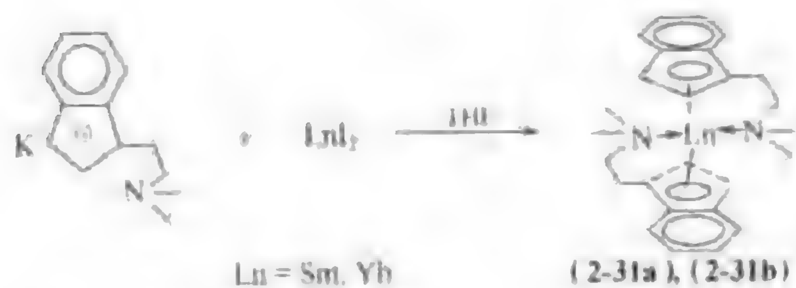


(a) (2-30a)



(b) (2-30b)

图 2-29 $(MeOCH_2CH_2C_9H_6)_2Ln(H_3BH)$的晶体结构



图式 2-35 $(Me_2NCH_2CH_2C_9H_6)_2Ln$的合成

气和湿气的稳定性有实质性提高，为进一步研究茂稀土金属配合物的应用奠定了基础。

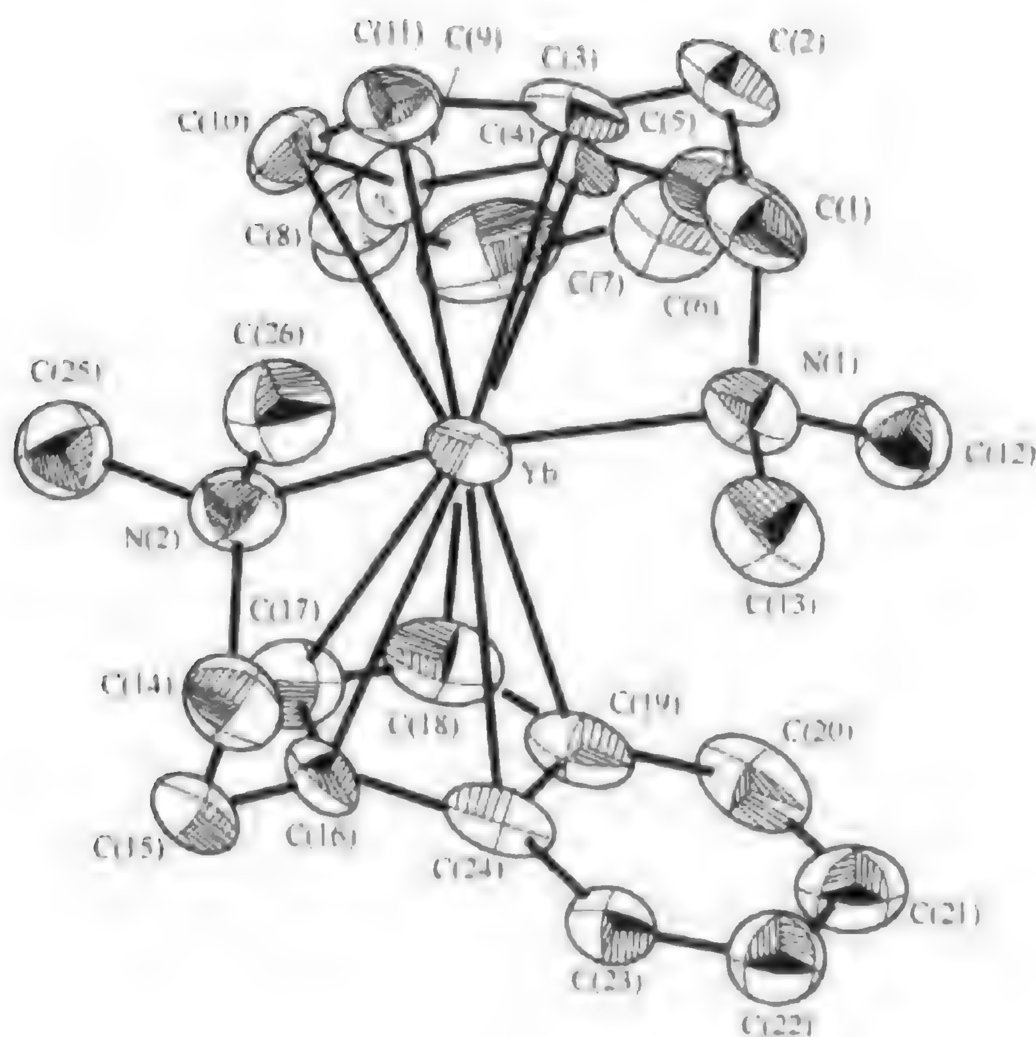


图 2-30 配合物(**2-31b**)$(Me_2NCH_2CH_2C_9H_6)_2Yb$的晶体结构

2.4 展望

过去20年中，稀土金属有机化学取得了令人注目的发展。尽管近年来有多种非环戊二烯基类配体被引入稀土金属有机化学研究，并取得一些进展。然而，不容置疑的是茂稀土金属配合物化学一直占据稀土金属有机化学研究的核心地位。由于简单环戊二烯基配体在稳定轻稀土金属配合物、获得中性配合物、提高配合物的稳定性以及进行茂稀土金属配合物合成的立体选择性控制等多方面都已不能满足稀土金属有机化学发展的需要。通过采用桥联策略，特别是设计和合成含氧和氮杂原子桥链以及引入配位性侧链改善了环戊二烯基及其稠环衍生物如茚基的配位性能，并成功地应用于茂稀土金属配合物的研究，获得了一些有意义的结果。特别是设计了含配位性桥链的系列桥联配体如1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双环戊二烯基、1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双3-取代环戊二烯基和1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基，成功实现了对二茂稀土金属配合物的选择性合成、结构及反应性能的调控。其中采用1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双环戊二烯基和1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双3-取代环戊二烯基配体实现了二茂轻稀土金属配合物稳定化和反应活性的调控。通过对1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双环戊二烯基稀土金属配合物的系统研究，成功地分离得到了高活性的茂稀土金属氢化物和新颖的茂稀土金属氢氧化物，发展了简洁的通过与氢化钠的复分解反应获得茂稀土金属氢化物的途径，并首次提出了茂稀土金属配合物的水解机理。而采用1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基配体则实现了平面手性桥联二茂稀土金属配合物的手性外消旋体和非手性内消旋体的立体选择性(*rac*/*meso*)合成，提出并证实了轴向σ配体对桥联二茂稀土金属配合物的立体结构控制起主要作用的观点。1,1′-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属烷基配合物和氨基配合物还在催化极性单体MMA的聚合中显示出了独特的温控立体选择性反转的现象。通过将含

配位性侧链的环戊二烯基和茚基配体引入茂稀土金属配合物，大大提高了茂稀土金属配合物的稳定性。通过对相应的单茂稀土金属配合物、二茂稀土金属配合物和三茂稀土金属配合物的合成、结构、反应和配位化学的系统地研究，不仅丰富了稀土金属有机化学的基础内容，而且获得了一类高稳定性的茂稀土金属配合物，为解决长期以来由于稀土金属有机配合物对空气和湿气过分敏感而带来的实际应用问题提供了新的途径。预计对这些茂稀土金属配合物的反应化学，特别是催化化学的进一步探索将成为茂稀土金属有机化学研究中值得关注的课题之一。

参 考 文 献

1 Wilkinson G, Birmingham J M. J Am Chem Soc, 1954, 76: 6210

2 Maginn R E, Manostyrskyj S, Dubeck M. J Am Chem Soc, 1963, 85: 672

3 Marks T J, Ernst R D. Comprehensive Organometallic Chemistry I. Vol 3. Wilkinson G. Stone F G A, Abel E W, Eds. Oxford: Pergamon Press, 1982. 173～270

4 Schaverien C J. Adv Organomet Chem, 1994, 36: 283

5 Edelmann F T. Comprehensive Organometallic Chemistry II. Vol 4. Lappert M F, Vol. Ed. Wilkinson G, Stone F G A. Abel E W. Eds. Oxford: Pergamon Press, 1995. 11～212

6 Schumann H, Meese Marktscheffel J A, Esser L. Chem Rev, 1995, 95: 865

7 Lappert M F. J Organomet Chem, 2002, 1～2: 647

8 Kagan H B. Chem Rev, 2002, 6: 102

9 钱长涛，叶常青，陆汉章，李玉琴，Tsutsui M. 有机化学，1982, 2: 50

10 a) Qian C, Ye C, Lu H, Li Y, Zhou J, Ge Y. J Organomet Chem, 1983, 247: 161

b) Qian C, Ye C, Lu H, Li Y, Huang Y. J Organomet Chem, 1984, 263: 333

11 Qian C, Xie Z, Huang Y. Inorg Chimica Acta, 1987, 139: 195

12 a) Qian C, Xie Z, Huang Y. J Organomet Chem, 1987, 323: 285

b) Qian C, Xie Z, Huang Y. in: Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry. Herrmann W H, ed. Thieme, 1997. Vol 6. 113

13 Qian C, Zhu D. J Organomet Chem, 1993, 445: 79

14 Qian C, Wang X, Li Y, Ye C. Polyhedron, 1990, 9: 479

15 叶常青，李玉琴，杨晓文，钱长涛，Paolucci G. 科学通报，1989, 34: 1760

16 Qian C, Zhu, D. J Chem Soc Dalton Trans, 1994, 1599

17 Qiao K, Fischer R D, Paolucci G, Traidi P, Celon E. Organometallics, 1990, 9: 1361

18 a) Qian C, Nie W, Sun J. Organometallics, 2000, 19: 4134

b) Nie W, Qian C, Chen Y, Sun J. Organometallics, 2001, 20: 5780

19 Qian C, Nie W, Sun J. J Chem Soc Dalton Trans, 1999, 3283

20 Qian C, Zou G, Gao L. J Organomet Chem, 1996, 525: 23

21 Qian C, Zhu C, Lin Y, Xing Y. J Organomet Chem, 1996, 507: 41

22 Schumann H, Loebel J, Pickardt J, Qian C, Xie Z. Organometallics, 1991, 10: 215

23 Schumann H, Gorlitz F H, Hahn F E. Pickadt J, Qian C, Xie Z. Z Anorg Ally Chem, 1992, 609: 121

24 Coughlin E B, Bercaw J E. J Am Chem Soc, 1992, 112: 7606

25 Bunel E, Burger B J, Bercaw J E. J Am Chem Soc, 1988, 110: 976

26 Roesky P W, Denninger U, Stern C L, Marks T J. Organometallics, 1997, 16: 4486

27 O'Connor J M, Casey P. Chem Rev, 1987, 87: 307

28 Qian C, Zou G, Sun J. J Chem Soc Dalton Trans, 1998, 1607

29 Qian C, Zou G, Sun J. J Chem Soc Dalton Trans, 1999, 519

30 Qian C, Zou G, Chen Y. Sun J. Organometallics, 2001, 20: 3106

31 Hermann W A, Eppinger J, Spiegler M, Runte O, Anwander R. Organometallics, 1997, 16: 1813

32 邹刚. [博士论文]. 上海：中国科学院上海有机化学研究所，1998

33 聂万丽. [博士论文]. 上海：中国科学院上海有机化学研究所，2000

34 Qian C, Deng D, Ye C, Ge Y. Inorg Chem Acta, 1987, 140: 21

35 Qian C, Ge Y, Deng D, Gu Y, Zhang C. J Organomet Chem, 1988, 344: 175

36 叶常青，李玉琴，钱长涛. 科学通报，1988, 33: 1230

37 钱长涛，谢作伟，黄耀曾. 科学通报，1988, 33: 1870

38 Qian C, Zhu C. Chin J Chem, 2002, 20: 519

39 a) Qian C, Zhu D, Gu Y. J Mol Catal, 1990, 63: L1

b) Qian C, Zhu D. Tris (cyclopentadienyl) lanthanum-sodium Hydride [+Analogs]. in: Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Leo A Paquette, ed. John Wiley & Sons Ltd., 1995. Vol 8. 5429

40 Qian C, Zhu D. J Chem Soc Dalton Trans, 1995, 1599

41 Yasuda H, Yamamoto H, Yokota K, Miyake S, Nakamura A. J Am Chem Soc, 1992, 114: 4908

42 Yasuda H, Yamamoto H, Yamashita M, Yokota K, Nakamura A, Miyake S, Kai Y, Kanehisa M. Macromolecules, 1993, 26: 7134

43 Giardello M A, Yamamoto Y, Brand L L, Marks T J. J Am Chem Soc, 1995, 117: 3276

44 Lee M M, Hwang J E, Kim Y, Kim J, Do Y. Organometallics, 1999, 18: 5124

45 Siemeling U. Chem Rev, 2000, 100: 1495

46 Wang B, Deng D, Qian C. New J Chem, 1995, 19: 515

47 Deng D, Qian C, Song F, Wang Z. Science in China Series B, 1994, 37: 1167

48 Trifonov A, Weghe P Van de, Collin J, Domingos A, Santos I. J Organomet Chem, 1997, 527: 225

49 Trifonov A, Ferri F, Collin J. J Organomet Chem, 1999, 582: 211

50 钱长涛，王兵. 化学学报，1996, 54: 1084

51 Qian C, Wang B, Deng D, Hu J, Chen J, Wu G, Zheng P. Inorg Chem, 1994, 33: 3382

52 Deng D, Song F, Qian C. Polyhedron, 1992, 11: 2883

53 Deng D, Jiang Y, Qian C, Wu G, Zheng P. J Organomet Chem, 1994, 470: 99

54 邓道利，江永庆，钱长涛. 科学通报，1991, 407: 329

55 Marks T J, Kolb J R. Chem Rev, 1977, 77: 263

56 Gun'ko Y K, Bulychev B M, Soloveichik G L Belsky V K, J Organomet Chem, 1992, 424: 289

57 Deng D, Zheng X, Qian C, Sun J, Zhang L. J Organomet Chem, 1994, 466: 95

58 Laske D A, Duchateau R, Teuben J H, Spek A L. J Organomet Chem, 1993, 462: 149

59 Deng D, Zheng X, Qian C, Sun J, Dormond A, Baudry D, Visseaux M. J Chem Soc Dalton Trans, 1994, 1665

60 Tilley T D Andersen R A. J Chem Soc Chem Comm, 1981, 985

61 Schumann H, Rosenthal E C E, Demtschuk J, Molander G A. Organometallics, 1998, 17: 5324

62 Zhang S, Liu J, Zhuang X, Wei G, Chen W. 高等学校化学学报，1994, 15: 328

63 Zhang S, Zhuang X, Wei G, Chen W, Liu J. Polyhedron, 1994, 13: 2867

64 Deng D, Qian C, Song F, Wang Z, Wu G, Zheng P. J Organomet Chem, 1993, 443: 79

65 Molander G A, Schumann H, Rosenthal E C E, Demtschuk J. Organometallics, 1996, 15: 3817

66 Xie Z, Hahn F E, Qian C. J Organomet Chem, 1991, 414: C12

67 Qian C, Wang B, Deng D, Sun J, Hanh F E, Chen J, Zheng P J. J Chem Soc Dalton Trans, 1996, 955

68 钱长涛，王兵，邓道利. 有机化学，1994, 14: 265

69 Qian C, Wang B, Deng D, Jin X. Polyhedron, 1993. 12: 2265

70 Qian C, Zou G, Sun J. J Organomet Chem, 1998, 566: 21

71 Qian C, Zou G, Nie W, Sun J, Lemenovskii D A, Borov M V. Polyhedron, 2000, 19: 1955

72 Qian C, Li H, Sun J, Nie W. J Organomet Chem, 1999, 585: 59

第3章 稀土金属有机胺化物的合成、结构及反应性能

3.1 引言

稀土金属(Ln)胺化物是一类含 Ln-N 键的化合物，根据含氮配体的性质可分为无机胺化物及有机胺化物。前者的 N 配体中不含有机基团，如 $-N_3$、$-NH_2$ 或$-NHNH_2$ 等，而后者则是含有机基团的，如$-NR_2$、$-N(SiR_3)_2$、 NC_5H_5 等。

众所周知，稀土金属离子具有大的离子半径，且可容纳高配位数(8～12)，这些高配位数通常不是很容易满足的；同时，这些离子不仅有 s 轨道、d 轨道和 p 轨道，还有 f 轨道，但它们的 f 轨道受到了很大的屏蔽，不易参与成键。因此，配体的电荷效应和空间位阻在决定配合物的稳定性、结构和反应性能方面的作用远比金属与配体轨道间的作用大。由于 N 上有两个取代基团，与稀土金属烷氧基配合物相比，稀土金属有机胺化物的空间位阻可方便地利用设计两个取代基团的大小得以调控。另外，从 Ln-N 键的强度来看，Ln-N 键的绝对断裂热焓值比 Ln-O 键的低，与 Ln-C 键的相近[1]。因此 Ln-N 键的强度介于 Ln-C 键和 Ln-O 键之间，即比 Ln-O 键弱，比 Ln-C 键略强。这些性质决定了稀土金属有机胺化物在稀土金属有机配合物这一大家庭中处于一个介于烷氧基配合物及烷基配合物之间的位置[2]。因此，深入研究它们必将大大丰富稀土金属有机化学的内容。

1963 年第一个稀土金属有机胺化物的成功合成[3]，开创了稀土金属有机胺化物化学的发展历史。随后由于发现了三甲基硅氨基稀土金属配合物不仅在有机溶剂中有良好的溶解性能，而且是一类理想的反应前身，通过它与各种试剂的反应可合成相应的稀土金属衍生物，特别是合成纯的烷氧基稀土金属化合物，后者可用于电子及陶瓷材料的制备[4]；发现了 Ln-N 键可以发生很多化学反应，茂基稀土金属胺化物又是一类有效的催化剂，它不仅可催化氢胺化环化等有机反应[5]，而且能催化一些极性和非极性单体的聚合反应[6]，这就极大地推动了稀土金属有机胺化物化学的发展。近年来，又由于人们对非茂基稀土金属化学的研究兴趣，加之一些双齿、三齿含 N 阴离子配体在电子结构上与环戊二烯基类似，通过 N 上取代基的改变，还可以方便地调整其空间位阻、电荷效应和所得配合物的溶解性能，成为取代常用的环戊二烯基的另一类理想的辅助配体，这些都进一步激励了化学工作者对该领域的研究兴趣。因此，稀土金属有机胺化物化学已成为稀土金属有机化学中的前沿领域之一。

由于 1996 年出版的“Topics in Current Chemistry”中已有两章专门总结有关稀土金属有机胺化物的工作[7]，因此本章将主要介绍自 1996 年以来在稀土金属有机胺化物的合成、结构及反应性能方面的进展及我国科学工作者在这一领域的工作成果。本章将按以下四个部

分，即三价稀土金属有机胺化物的合成与结构、二价稀土金属有机胺化物的合成与结构、四价稀土金属有机胺化物的合成与结构和稀土金属有机胺化物的反应性能，进行介绍。

3.2 三价稀土金属有机胺化物的合成与结构

3.2.1 均配型稀土金属有机胺化物的合成与结构

很早已有文献报道以空间位阻很大的二(三甲基硅基)氨基或者取代芳氨基为配体，可以高产率地合成中性均配型三价稀土金属胺化物，而且通过高真空升华，可以方便地得到非溶剂化的稀土金属胺化物。但是以空间位阻比较小的二(异丙基)氨基为配体，当 $LnCl_3$ 与 LiN^iPr_2 按 1∶3 摩尔比反应时，分离得到的产物经结构鉴定均为阴离子型稀土金属胺化物 $[(^iPr_2N)_2Ln(\mu\text{-}N^iPr_2)_2Li(THF)$；Ln＝Nd(**3-1**)，Yb(**3-2**)][式(3-1)]，结构测定还显示在这些配合物中异丙基上的甲基与稀土金属离子之间存在弱的相互作用（图 3-1）。尽管文献中报道当 $LnCl_3$ 与 LiN^iPr_2 按 1∶2.5 摩尔比反应可以合成中性均配型稀土金属胺化物，但产物均未经结构鉴定。最近，Anwander 等报道通过 $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ 与 3mol 的二异丙胺在己烷中反应 18h，可以合成均配型的配合物 $Ln(N^iPr_2)_3(THF)$ [Ln＝Sc(**3-3**)，Y(**3-4**)，Lu(**3-5**)]，这些产物经过元素分析和核磁共振表征。但通过 $LnCl_3$ 与 $NaN(PPh_2)_2$ 反应，可以得到非溶剂化的中性均配型配合物 $[Ln(N(PPh_2)_2)_3]$ (**3-6**)。如果以二苯氨基为配体，可以合成中性均配型稀土金属胺化物 $Yb(NPh_2)_3(THF)_2$ (**3-7**) [式(3-2)，图 3-2]，但更容易生成新型的具有离子对结构的阴离子型稀土金属胺化物 $[Li(THF)_4]$ $[Ln(NPh_2)_4]$ [Ln＝Er(**3-8**)，Yb(**3-9**)，Y(**3-10**)][式 (3-3)，图 3-3][16~18]。

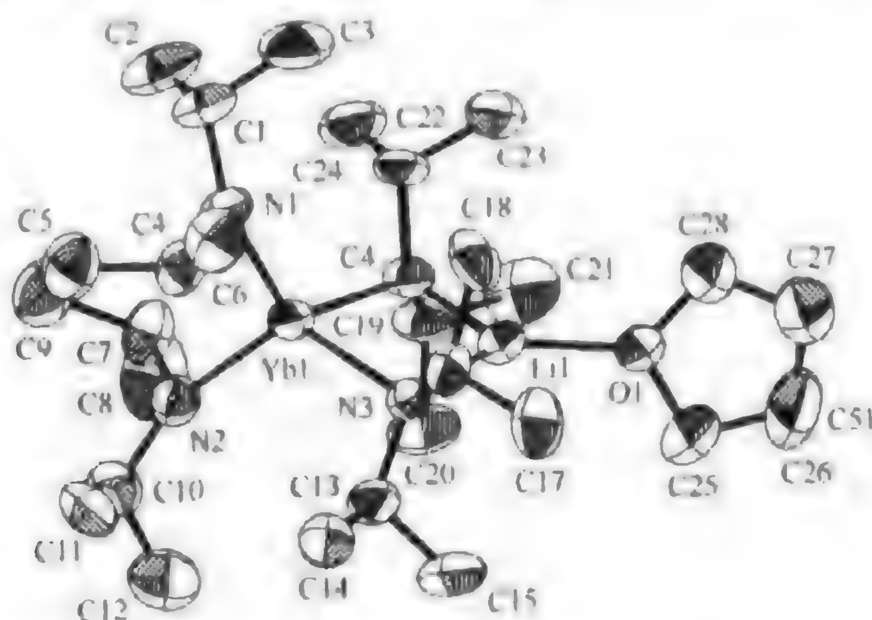


图 3-1 配合物(**3-2**)的晶体结构



$$LnCl_3 + 3LiN^iPr_2 \xrightarrow[0℃]{THF/甲苯/己烷} (^iPr_2N)_2Ln(\mu\text{-}N^iPr_2)_2Li(THF) \quad (3\text{-}1)$$



$$YbCl_3 + 3LiNPh_2 \xrightarrow[0℃]{THF/甲苯/己烷} Yb(NPh_2)_3(THF)_2 + 3LiCl \quad (3\text{-}2)$$



$$LnCl_3 + 3LiNPh_2 \xrightarrow[0℃]{THF} [Li(THF)_4][Ln(NPh_2)_4] \quad (3\text{-}3)$$

双齿或者多齿氨基阴离子是合成均配型稀土金属胺化物的一类理想配体。胍基锂与 $LnCl_3$ 按 3∶1 摩尔比反应，可以很方便地合成均配型胍基稀土金属配合物 $[R_2^1NC(NR^1)NR^1]_3Ln$ [Ln＝Nd(**3-11**)，Yb(**3-12**)；图式 3-1，图 3-4][19]，均配型胍基稀土金属配合物

$[CyNC(NPh_2)NCy]_3Sm$(**3-13**) 也可以通过$[Sm(NPh_2)_4][Li(THF)_4]$与环己基二亚胺按1∶3摩尔比在室温下反应制备，这表明在$[Sm(NPh_2)_4][Li(THF)_4]$中四个Sm-N键有相同的反应活性（图式3-2）[20]。

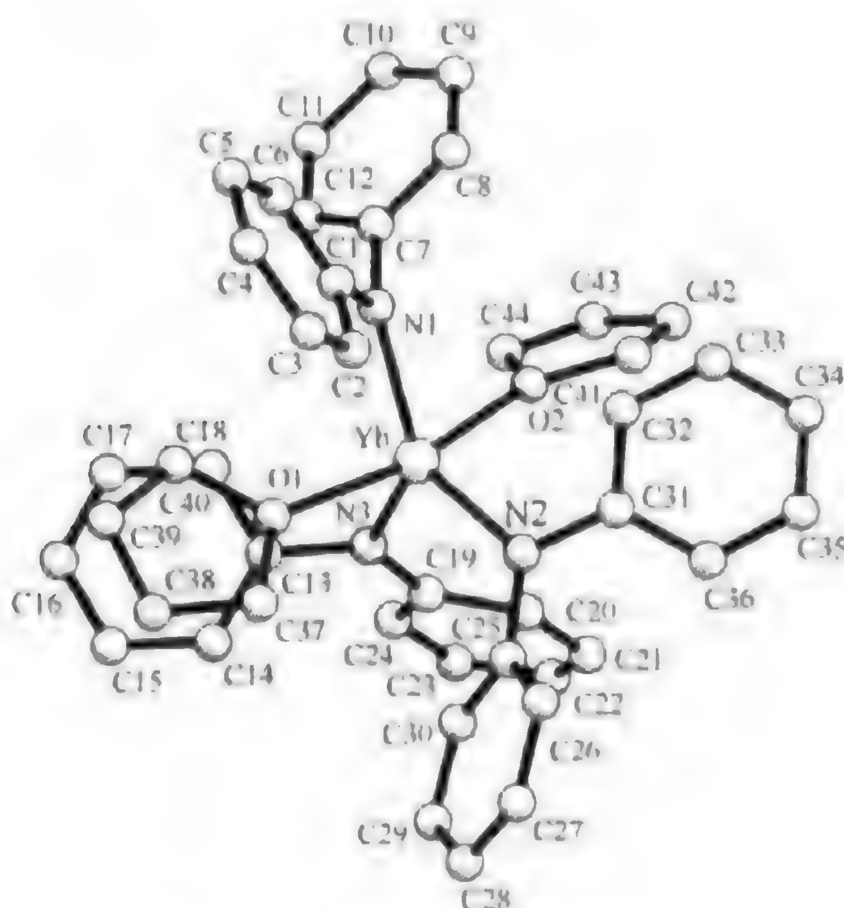


图 3-2　配合物(**3-7**)的晶体结构

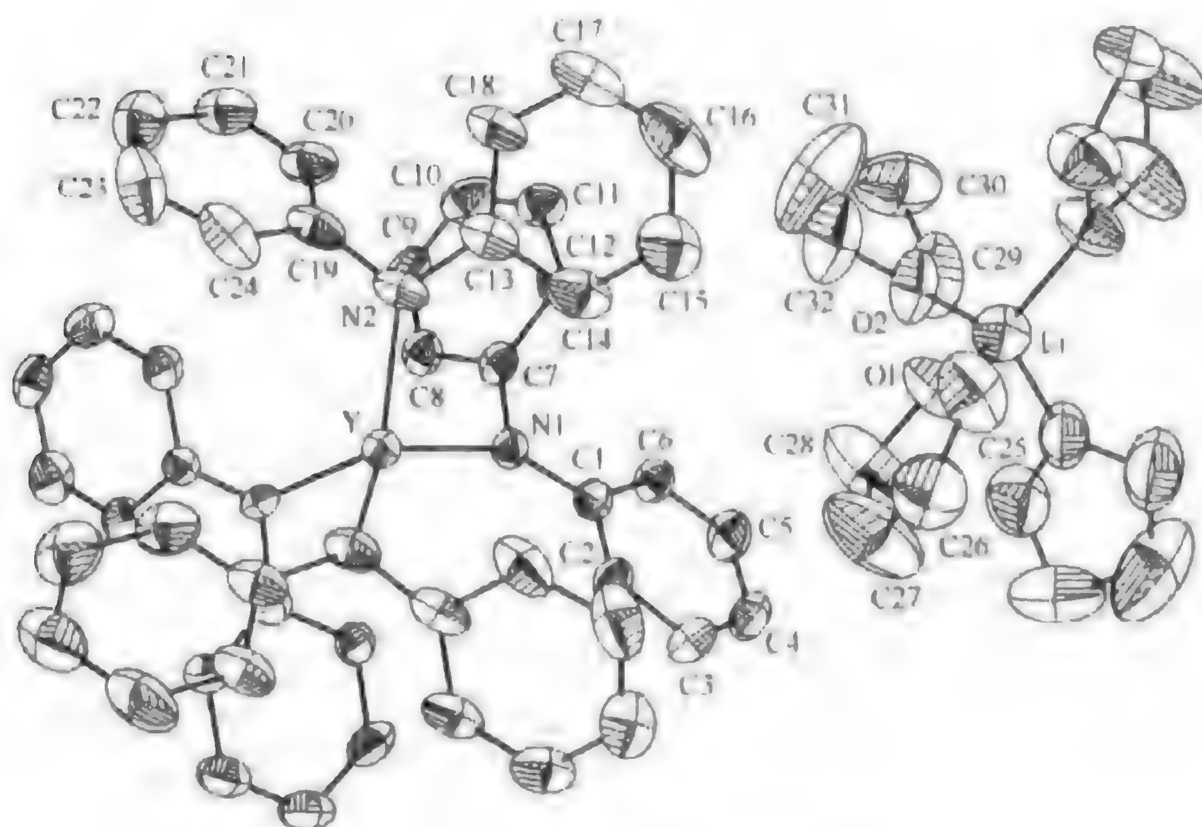
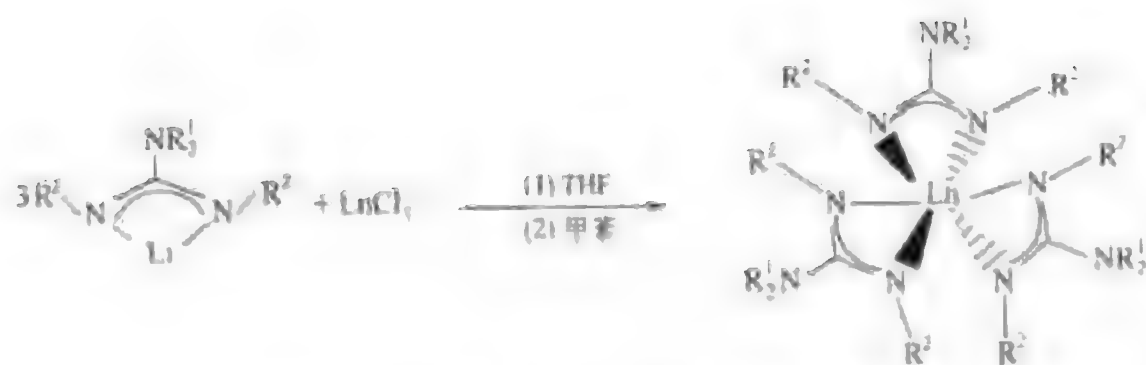


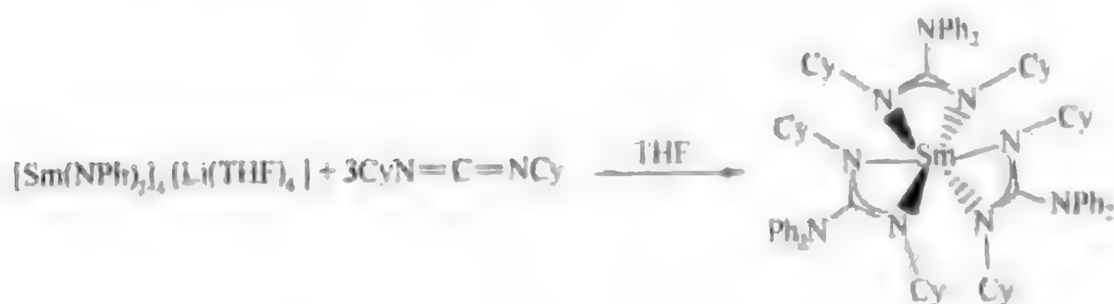
图 3-3　配合物(**3-10**)的晶体结构

脒基钠或者脒基钾与$LnCl_3$按3∶1摩尔比反应，也可以高产率地合成均配型脒基稀土金属配合物（图式3-3）[21~23]。

由于吡唑环上含有两个氮原子，它与金属原子之间存在多种配位方式，这类配体引起了人们的广泛兴趣。在$HgPh_2$或者$Hg(C_6F_5)_2$存在下，稀土金属和吡唑或者取代吡唑在甲苯中反应，可以很方便地合成均配型吡唑基稀土金属配合物［式（3-4）］[24,25]。



图式 3-1 均配型胍基稀土金属配合物的合成



图式 3-2 配合物(3-13)的合成

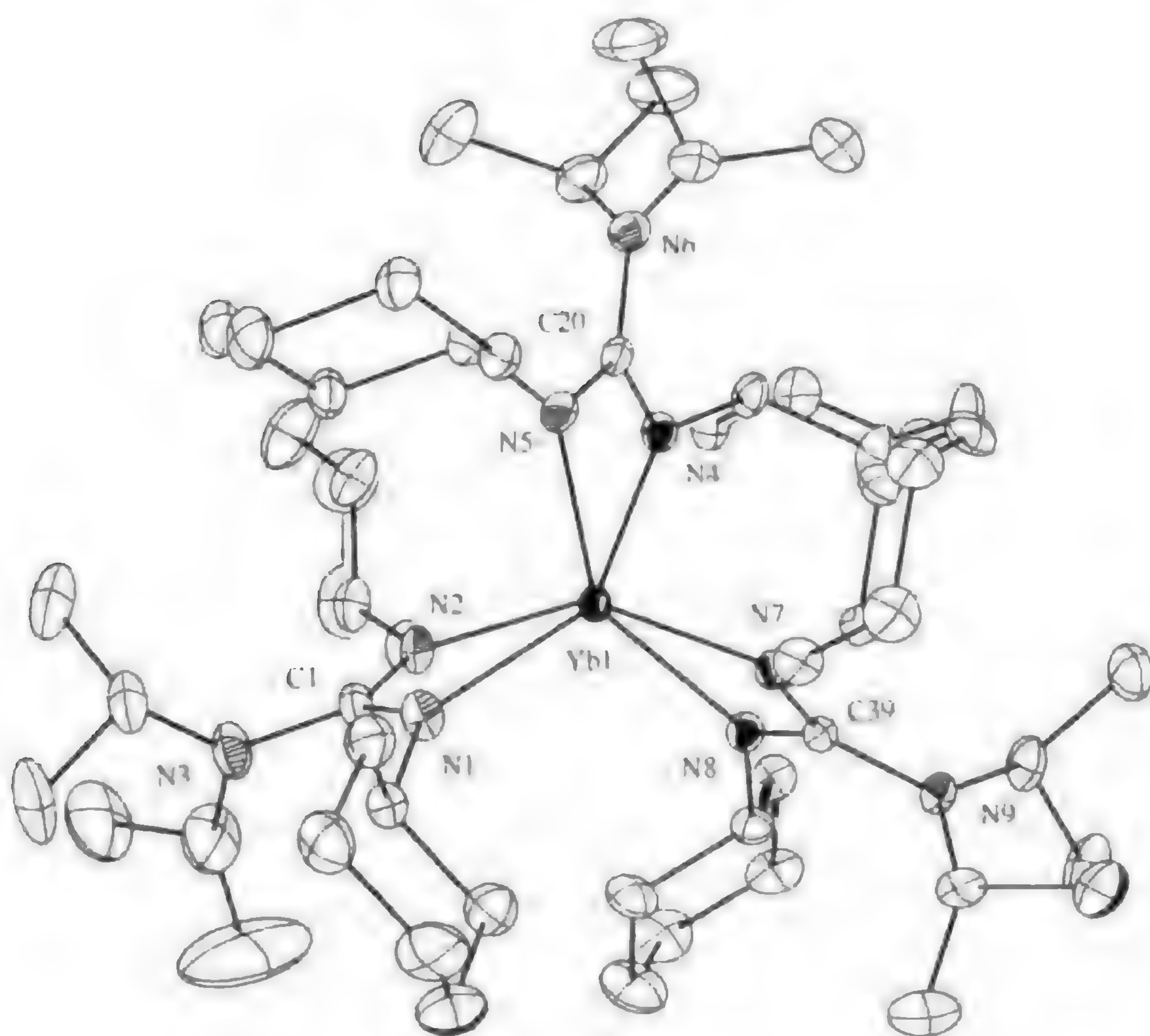


图 3-4 配合物(3-12)的晶体结构

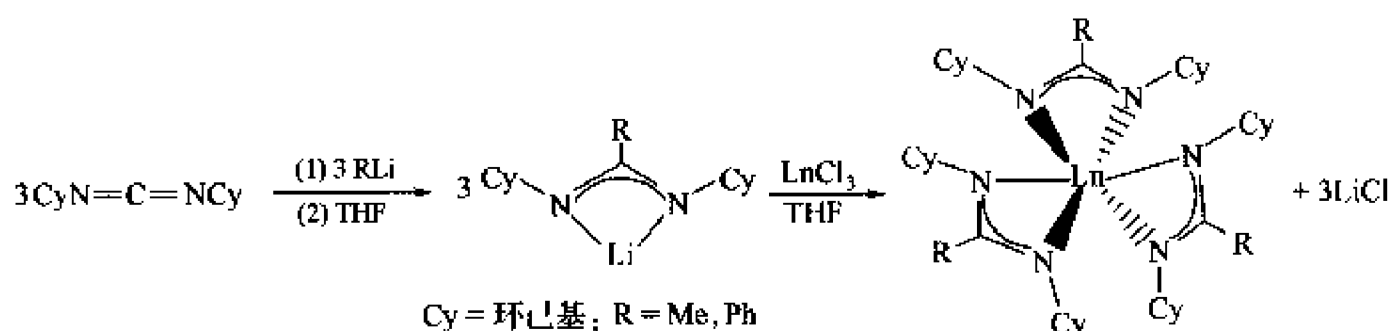


$$2Ln+3Hg(C_6F_5)_2+6R_2PzH \longrightarrow 2Ln(R_2Pz)_3+3Hg+6C_6F_5H \quad (3-4)$$

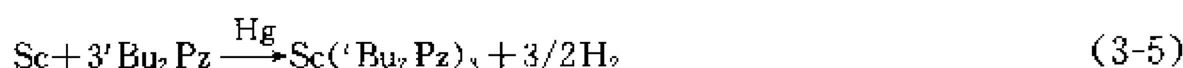


R=Me，^{t}Bu，Ph

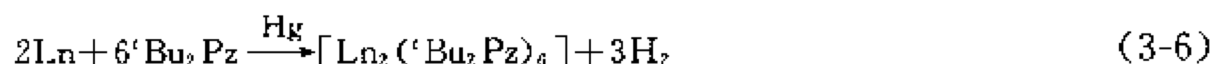
稀土金属与3,5-二叔丁基吡唑以及汞一起在较高温度下反应，然后用热的甲苯萃取，也可以合成非溶剂化的均配型吡唑基稀土金属配合物。当金属是 Sc 时，得到的是单分子配合物 $Sc(^tBu_2Pz)_3$，而当稀土金属为 La、Nd、Sm、Lu 时，得到双分子配合物 $Ln_2(^tBuPz)_6$ [式(3-5)，式(3-6)][26]。



图式 3-3 均配型脒基稀土金属配合物的合成



$$Sc + 3{}^tBu_2Pz \xrightarrow{Hg} Sc({}^tBu_2Pz)_3 + 3/2H_2 \qquad (3\text{-}5)$$



$$2Ln + 6{}^tBu_2Pz \xrightarrow{Hg} [Ln_2({}^tBu_2Pz)_6] + 3H_2 \qquad (3\text{-}6)$$

但是，如果金属为 Yb，得到的产物是具有混合价态的稀土金属配合物 $Yb_2({}^tBuPz)_5$，晶体结构测定显示其中一个 Yb 离子是+3 价，而另一个 Yb 离子则是+2 价。

将三甲基硅氨基对甲基吡啶与 YCl_3 及 4mol 的 ^nBuLi 在吡啶中反应，得到阴离子型配合物$[(2\text{-}Py\text{-}4\text{-}Me)NSiMe_3]_2Y[\mu\text{-}N(2\text{-}Py\text{-}4\text{-}Me)SiMe_3]_2Li(Py)$ (**3-14**)。将该配合物与 $ZrCl_4$ 反应，可以得到含 $ZrCl_3$ 的双金属配合物，但它不稳定，很容易发生配体交换反应而分解[27]。用桥联的双氨基吡啶基双锂盐与 $LnCl_3$ 按 1∶1 摩尔比反应时，当 Ln=Y(**3-15**)、Sm(**3-16**)时，可得到中性稀土金属氯化物$\{2\text{-}(4\text{-}Me\text{-}Py)NSi(Me)_2OSi(Me)_2N[2\text{-}(Py\text{-}4\text{-}Me)]\}_2LnCl(THF)_n$；当 Ln=La(**3-17**)、Nd(**3-18**) 时，则只能得到阴离子型配合物$[Li(THF)_n][Ln\{2\text{-}(4\text{-}Me\text{-}Py)NSi(Me)_2OSi(Me)_2N[2\text{-}(Py\text{-}4\text{-}Me)]\}_4]$[28]。Nd 的配合物在己烷中与$[(COD)RhCl]_2$ 反应，可得到含 Nd 和 Rh 的双金属配合物 (**3-19**)，其中 Nd 和 Rh 的距离为 0.3228(2)nm，说明 Nd 和 Rh 之间不存在金属-金属键[29]。当 Nd 配合物与$(DME)NiCl_2$ 或者$(COD)PtCl_2$ 反应，则因目标双金属配合物不稳定而只能得到各自的单金属配合物[30]。

氨基环庚三烯酮亚氨基钾$[{}^iPr_2ATI]K$ 与 $LnCl_3$ 按 3∶1 摩尔比反应，可以得到中性均配型配合物$[{}^iPr_2ATI]_3Ln$ [Ln=Y(**3-20**)，La(**3-21**)，Sm(**3-22**)][31]。$YbCl_3$ 与二苯基甲基桥联二吡咯基钾反应可以方便地合成均配型 Yb 配合物$[Ph_2C(C_4H_3N)_2(THF)]_3Yb$ (**3-23**)[32]。

以三(吡唑基)硼氢根为辅助配体，也可以合成均配型稀土金属胺化物 $Pr(Tp)_3$ (**3-24**)，晶体结构测定显示，在这些配合物中是氮原子，而不是硼原子与稀土金属离子配位 (图 3-5)[33]。

当 $LnCl_3$ 与四齿的三氨基三锂盐 $Li_3[N(CH_2CH_2NR)_3]$反应，几乎是定量地得到"盐型"配合物 $Ln[N(CH_2CH_2NR)_3](\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ [Ln=Sc(**3-25**)，Y(**3-26**)，La(**3-27**)]。将这些"盐型"配合物在高真空(10^{-4}Pa)下加热到 140℃蒸出，冷却后可以得到中性均配型配合物 $Ln[N(CH_2CH_2NR)_3]$ (图式 3-4)[34]。

3.2.2 混配型稀土金属有机胺化物的合成与结构

3.2.2.1 以茂基为辅助配体的稀土金属胺化物的合成与结构

茂基稀土金属胺化物通常可通过茂基稀土金属氯化物与相应的氨基碱金属盐的复分解反应来合成，以此法已经合成了包括$(C_5H_5)_2ErNH_2$(**3-28**)[3]、$[Li(THF)_4][Cp_2Lu(NPh_2)_2]$(**3-29**)[35]、$Cp^*_2Sm(NHPh)(THF)$ (**3-30**)[36]和手性茂基稀土金属胺化物[5]等多种配合物。作者首次以含氯化锂的茂基轻稀土金属氯化物与二苯氨基锂反应，成功地得到了含轻稀土金

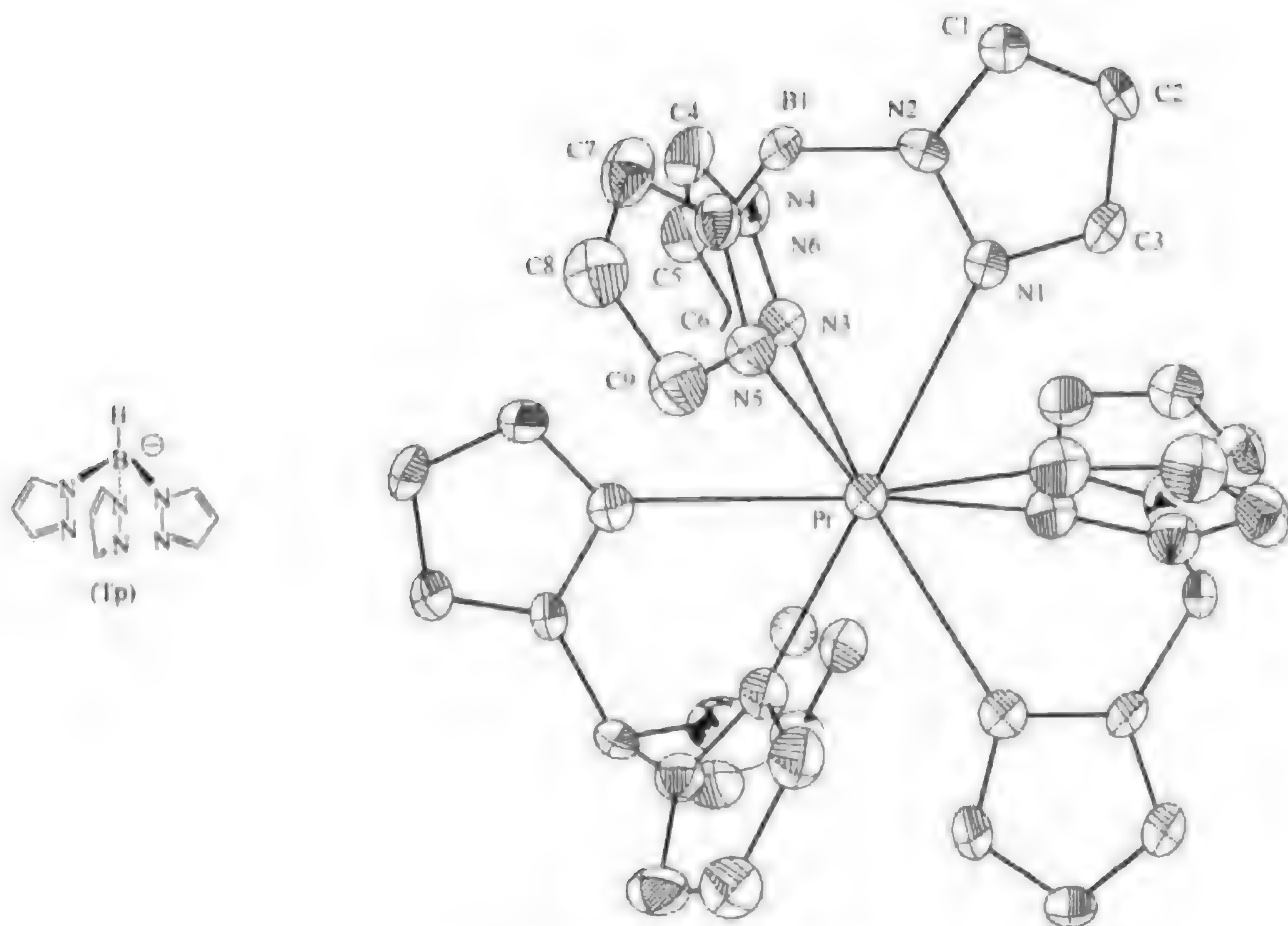
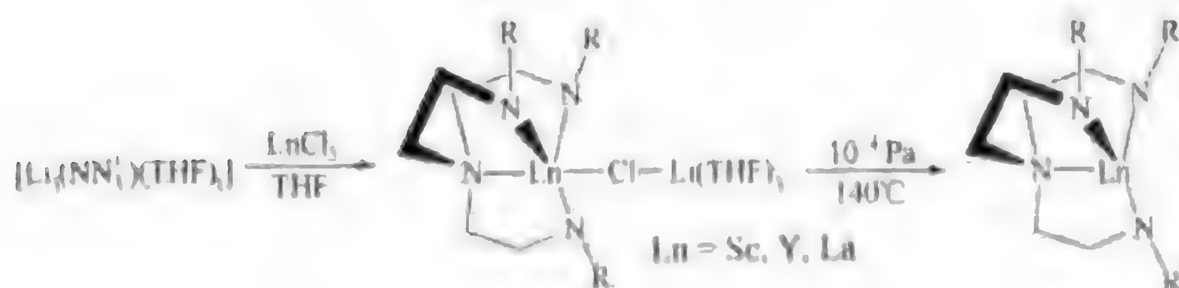


图 3-5　配合物 (**3-24**) 的晶体结构



图式 3-4　$Ln[N(CH_2CH_2NR)_3]$ 的合成

属 La 及 Nd 的胺化物$[Li(DME)_3][(MeCp)La(NPh_2)_3]$ (**3-31**) 和$[Li(DME)_3][Cp_2Nd(NPh_2)_2]$ (**3-32**) [式(3-7)、式(3-8)]，并测定了它们的晶体结构。图 3-6 为第一个茂基轻稀土金属胺化物的晶体结构，中心金属 La 与一个甲基环戊二烯基和三个二苯氨基配位，形成扭曲的四边形结构。



$$(MeCp)LaCl_2LiCl(THF)_2 + LiNPh_2 \xrightarrow[(2)DME]{(1)THF} [Li(DME)_3][(MeCp)La(NPh_2)_3] \quad (3\text{-}7)$$



$$Cp_2NdClLiCl(THF)_n + LiNPh_2 \xrightarrow[(2)DME]{(1)THF} [Li(DME)_3][Cp_2Nd(NPh_2)_2] \quad (3\text{-}8)$$

由于叔丁基环戊二烯基不仅可以用于合成含中稀土金属及重稀土金属的茂基氯化物，而且还可以合成相应的轻稀土金属氯化物，将这类稀土金属氯化物与二苯氨基锂反应，也成功地合成了阴离子型茂基镱(**3-33**)和钕(**3-34**)的二苯氨基化合物[式(3-9)、式(3-10)]。



$$({}^tBuC_5H_4)YbCl_2 + LiNPh_2 \xrightarrow{THF} [Li(THF)_4][({}^tBuC_5H_4)Yb(NPh_2)_3] \quad (3\text{-}9)$$



$$({}^tBuC_5H_4)_2NdCl + LiNPh_2 \xrightarrow[(2)DME]{(1)THF} [Li(DME)_3][({}^tBuC_5H_4)_2Nd(NPh_2)_2] \quad (3\text{-}10)$$

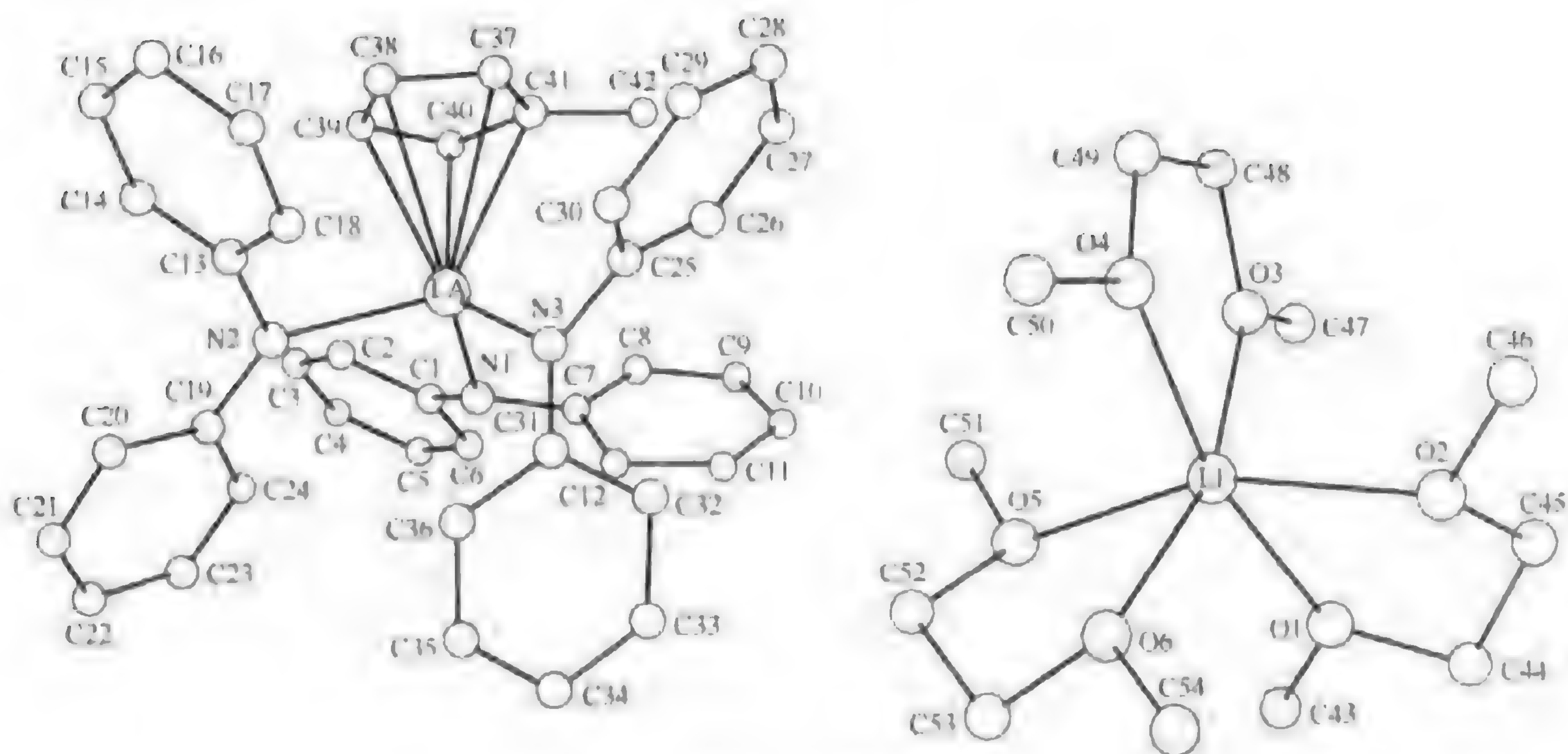


图 3-6 配合物(**3-31**)的晶体结构

茂基稀土金属氯化物与以下几个氨基锂在甲苯溶剂中反应可以高产率地合成无碱金属盐配位的中性茂基稀土金属胺化物[41-44] [式(3-11)]。



$$Cp'_2LnCl(THF)_n + LiNR_2 \longrightarrow Cp'_2LnNR_2(L) \qquad (3\text{-}11)$$



$Cp'=CH_3C_5H_4$；$Ln=Yb$，Er，Y；$NR'_2=N^iPr_2$



$Cp'=CH_3C_5H_4$；$Ln=Yb$，Er，Y；$NR'_2=$ N◯



$Cp'=CH_3C_5H_4$，C_5Me_5；$Ln=Yb$；$NR'_2=NPh_2$



$Cp'={}^tBuC_5H_4$；$Ln=Yb$；$NR'_2=NPh_2$

所得稀土金属胺化物中除了$(C_5Me_5)_2YbNPh_2$(**3-35**)外，其他均为溶剂化的配合物。图3-7是$(C_5Me_5)_2YbNPh_2$的晶体结构，在该配合物中，不仅两个五甲基环戊二烯基和一个二

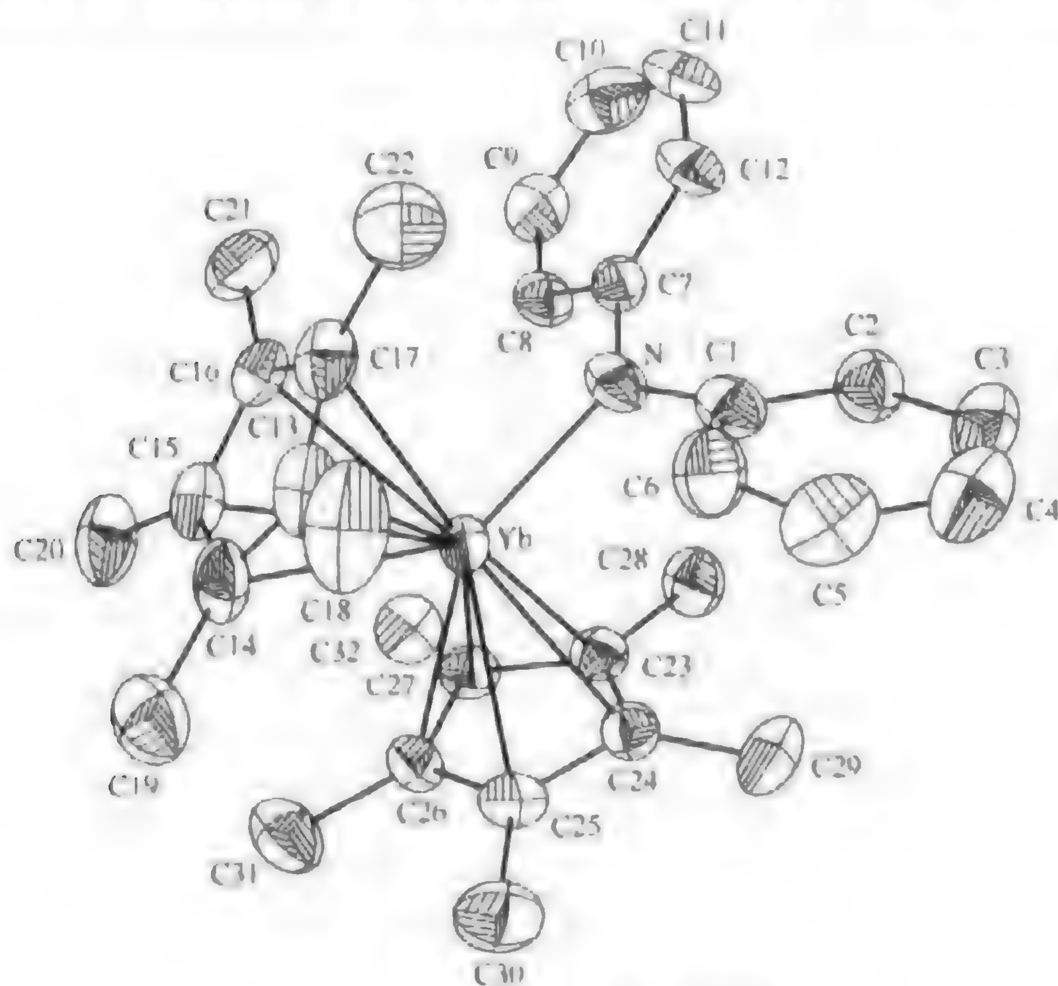


图 3-7 配合物(**3-35**)的晶体结构

苯氨基与稀土金属离子配位，而且二苯氨基中苯环上的一个碳原子与稀土金属离子也存在弱的相互作用[43]。

有意思的是，当用二苯氨基钠代替二苯氨基锂与茂基稀土金属氯化物反应时，分离得到的产物却是具有超分子结构的茂基稀土金属胺化物$[Na(THF)_2(\mu\text{-}\eta^5:\eta^5\text{-}MeC_5H_4)_2Ln(NPh_2)_2]_n$ [Ln=Sm(**3-36**)，Er(**3-37**)]，这是第一个经自组装形成的、含茂基和二苯氨基的超分子稀土金属配合物。其分子结构如图 3-8 所示[45]。在这一配合物中，两个二苯氨基和两个环戊二烯基与稀土金属离子配位，同时，两个环戊二烯基还分别与两个钠离子配位，通过钠离子作桥，形成无限链状结构。

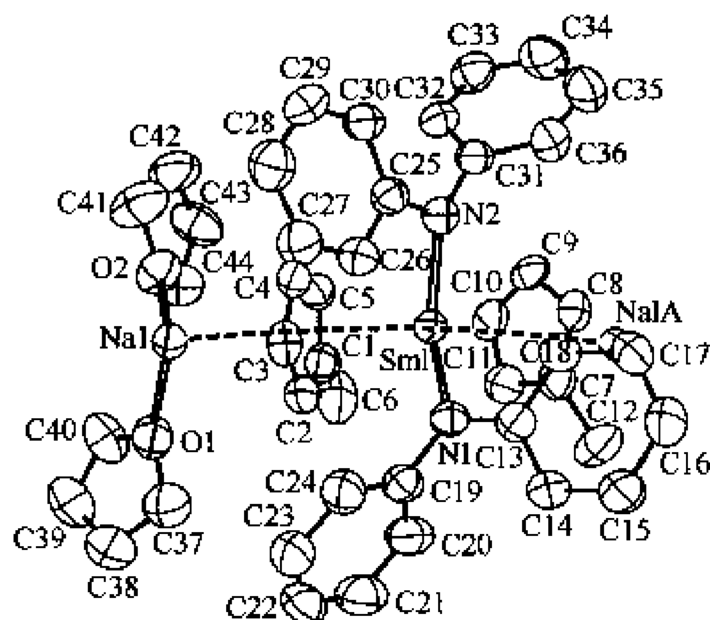
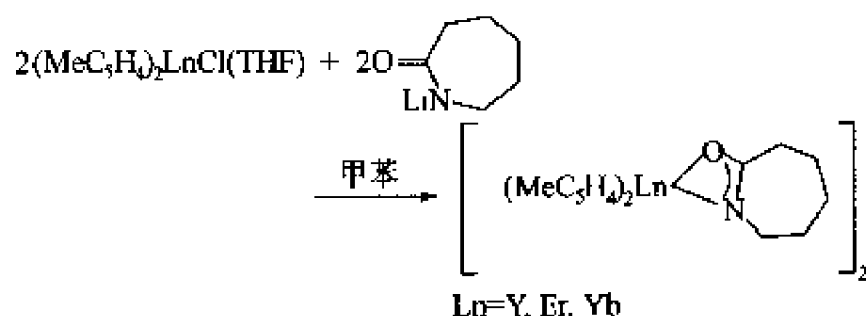


图 3-8　配合物(**3-36**)的晶体结构

茂基稀土金属氯化物与己内酰氨基锂在甲苯中反应，很容易得到含 N、O 双齿配体的配合物[46]（图式 3-5）。图 3-9 是 Yb 配合物(**3-38**)的晶体结构，它是一个非溶剂化的双分子，每个己内酰氨基上的氧原子和氮原子都和稀土金属离子配位，两个金属离子通过己内酰氨基的氧原子桥联，形成三环结构。



图式 3-5　含双齿配件的配合物的合成

通过二亚胺与茂基稀土金属烷基配合物的插入反应，可以合成茂基稀土金属脒基配合物。而二亚胺也可以插入茂基稀土金属胺化物中的 Ln-N 键，生成茂基稀土金属胍基配合物（图式 3-6，图式 3-7）[47,48]。因此，通过二亚胺与 Ln-C 或者 Ln-N σ 键的插入反应，提供了一条合成只含有一个脒基或者胍基的混配型稀土金属配合物的方便方法。

$(MeC_5H_4)_3Ln$ 与等摩尔的 5-苯基-四唑反应（PhTzH），可以合成相应的稀土金属四唑基配合物$[(MeC_5H_4)_2Ln(PhTz)]_2$，但这类配合物不稳定，受热易分解[49]。

以二甲基硅基桥联的环戊二烯基和芴基为辅助配体，也可以方便地合成茂基稀土金属胺化物（图式 3-8），Ln=Dy(**3-39**)，配合物(**3-39**) 的晶体结构如图 3-10 所示[50,51]。

通过 $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ 与侧链带氨基的环戊二烯发生交换反应，可以得到单环戊二烯基

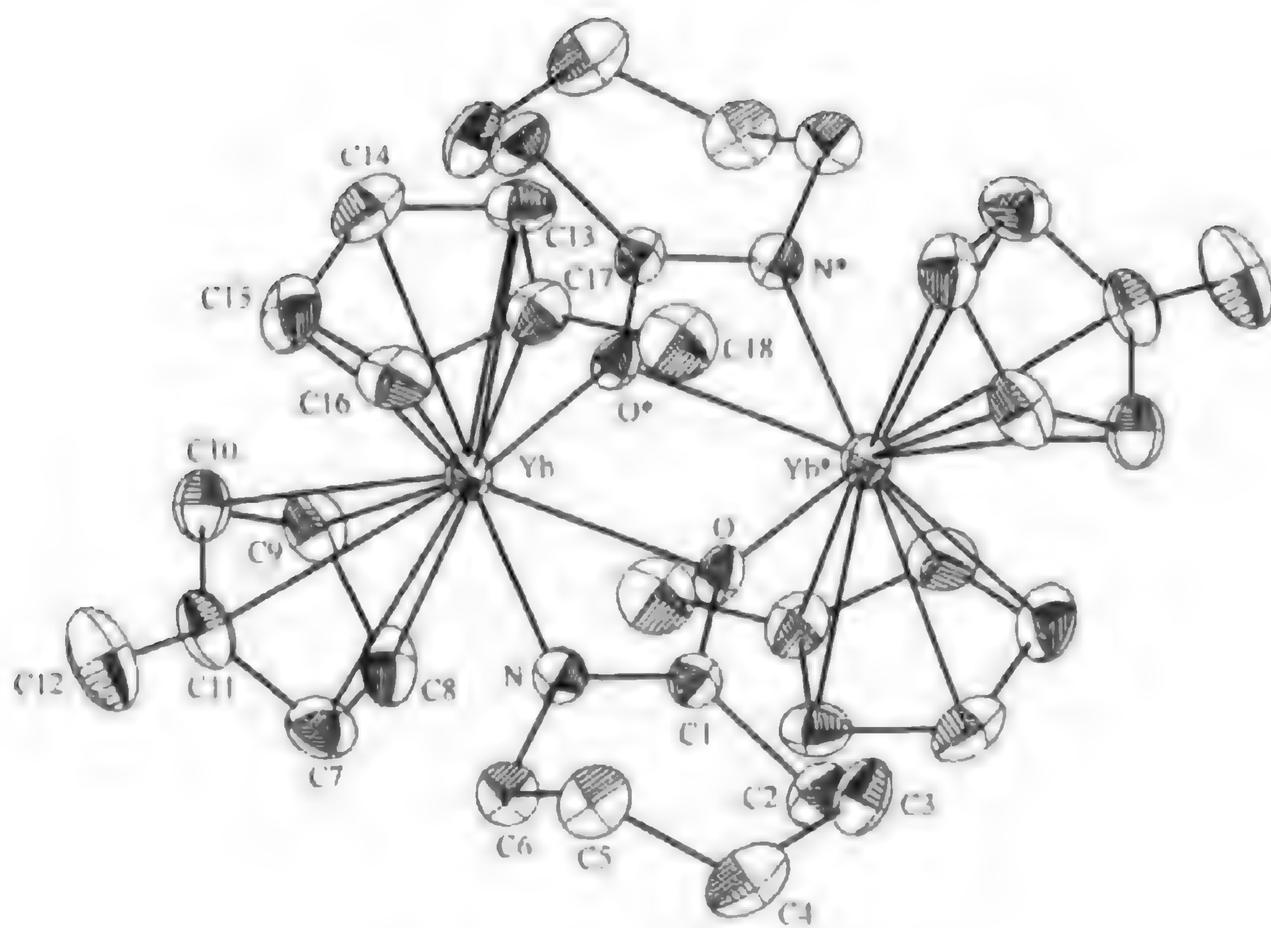
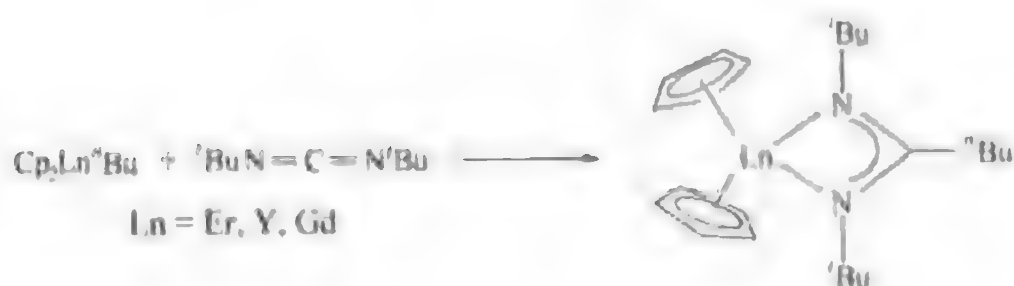
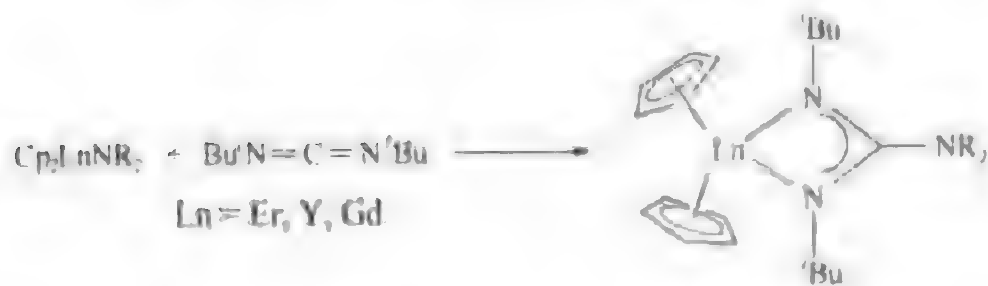


图 3-9 配合物（**3-38**）的晶体结构



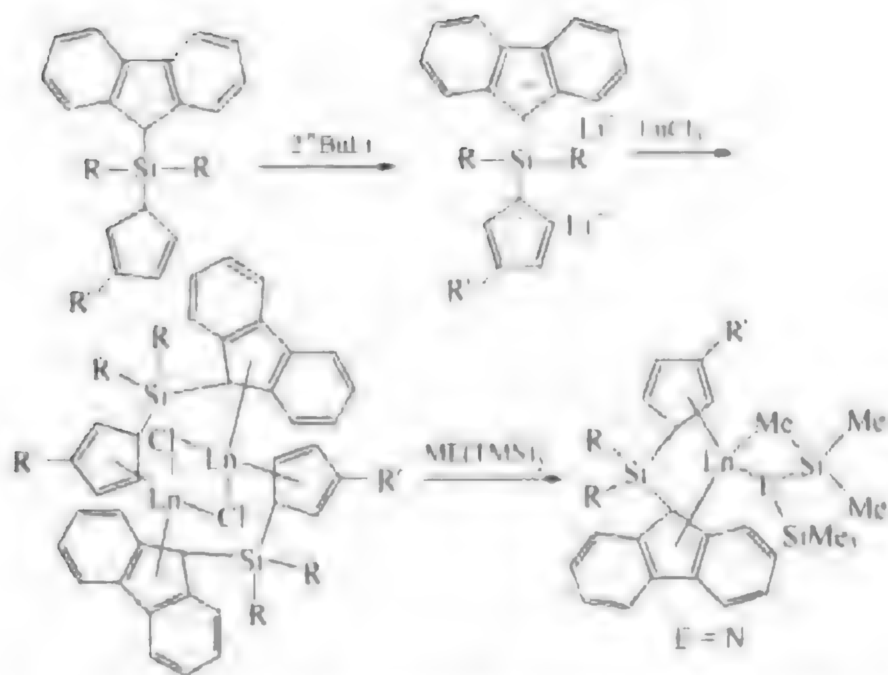
图式 3-6 二亚胺与 Ln-C σ 键的插入反应



图式 3-7 二亚胺与 Ln-N σ 键的插入反应

胺化物($\eta^5:\eta^1$-$C_5Me_4SiMe_2N^tBu$)Ln[$N(SiMe_3)_2$] [Ln = Y(**3-40**)，Lu(**3-41**)，Sm(**3-42**)，Nd(**3-43**)]，晶体结构测定显示所得产物均为非溶剂化配合物[illegible]。($\eta^5:\eta^1$-$C_5Me_4SiMe_2N^tBu$)Y[$CH_2(SiMe_3)$]或者($\eta^5:\eta^1$-$C_5Me_4CH_2SiMe_2N^tBu$)Ln[$CH_2(SiMe_3)$]与吡咯反应，也可以合成单环戊二烯基稀土金属胺化物[illegible]。$LnCl_3$ 和 $C_5H_4CH_2CH_2OMeNa$ 以及 2mol 的 Li[$N(SiMe_3)_2$]进行一锅煮反应，也可以合成单环戊二烯基二氨基稀土金属配合物($\eta^5:\eta^1$-$C_5H_4CH_2CH_2OMe$)Ln[$N(SiMe_3)_2$]$_2$ (**3-44**)[illegible]。(η^5-C_5H_5)Sc[$N(SiMe_2CH_2P^iPr_2)_2$]Me 与 H_2NR (R = Ph，^{t}Bu)反应，可以得到相应胺化物(η^5-C_5H_5)Sc[$N(SiMe_2CH_2P^iPr_2)_2$](HNR) (**3-45**)[illegible]。而当(η^5-C_5H_5)$_2$YbCl 与 $LiNPPh_3$ 反应时，可得到双核稀土金属胺化物(η^5-C_5H_5)$_2$Yb(μ-$NPPh_3$)$_2$Yb(η^5-C_5H_5)($NPPh_3$) (**3-46**)[58]。

以茚基为辅助配体合成稀土金属有机胺化物的文献报道不多，这主要是由于作为反应前



图式 3-8　硅桥联二茂基稀土金属胺化物的合成

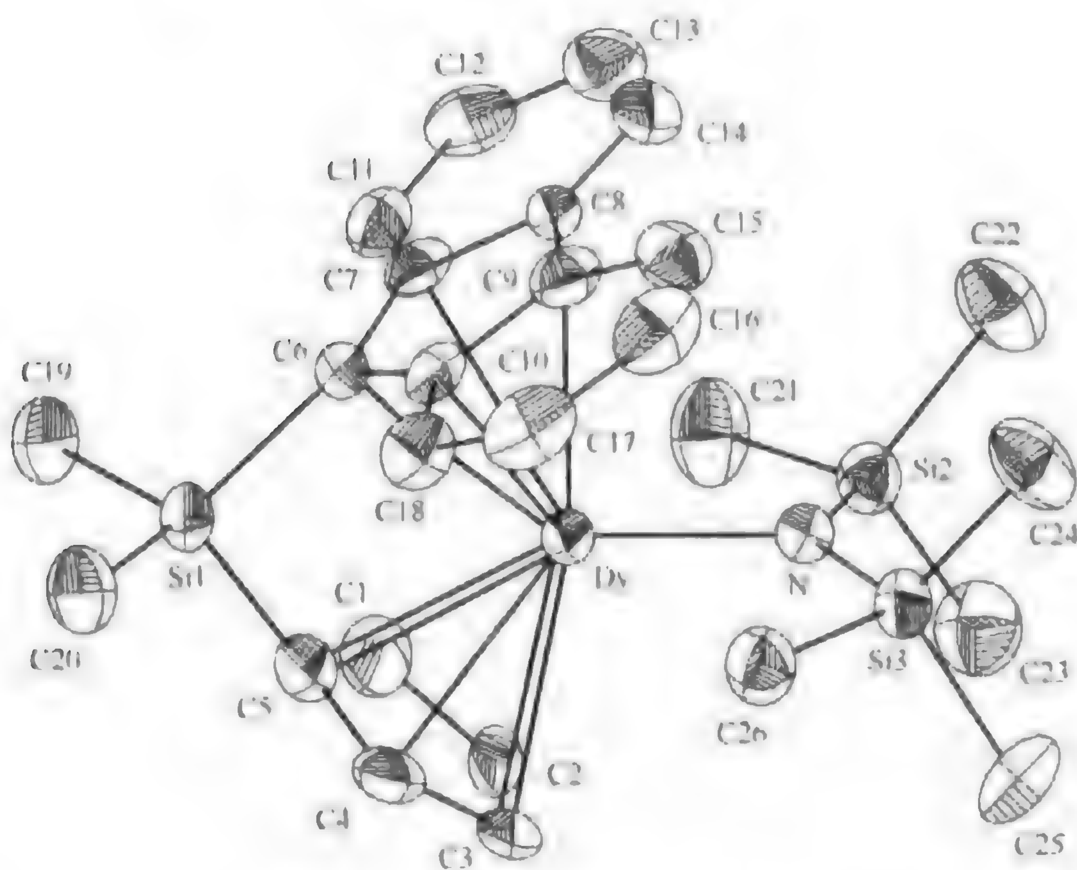


图 3-10　配合物(**3-39**)的晶体结构

身的二茚基稀土金属氯化物不易合成。沈琪等曾经报道通过茚与均三氨基稀土金属配合物反应，可得到相应的茚基稀土金属胺化物［式(3-12)］[40]。

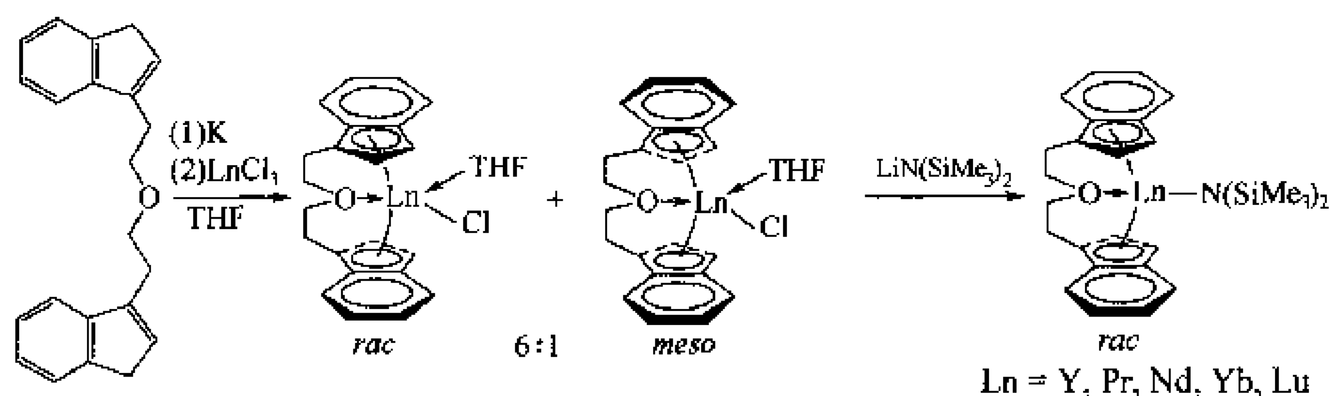


(3-12)

钱长涛等报道以氧杂五亚甲基桥联的双茚基为辅助配体，利用氧原子很容易与稀土金属离子配位的特点，可以合成茚基稀土金属氯化物，核磁共振测定显示在这些稀土金属氯化物中，存在外消旋和内消旋两种异构体。有意思的是当这些茚基稀土金属氯化物与 $LiN(SiMe_3)_2$ 反应时，分离得到的产物全部是外消旋的茚基稀土金属胺化物（图式 3-9）[41]。

3.2.2.2　以环辛四烯基为辅助配体的稀土金属胺化物的合成及结构

环辛四烯基是另一类较为广泛应用的 π 配体，以它作为辅助配体的稀土金属胺化物的合成及结构，最早由 Schumann，后来由 Edelmann 等报道了几个包括甲基硅氮基、三甲基硅

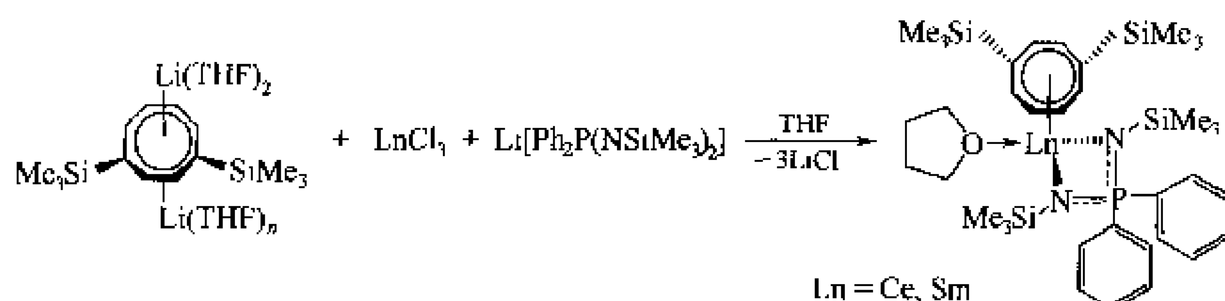


图式 3-9　氧桥联二茚基稀土金属胺化物的合成

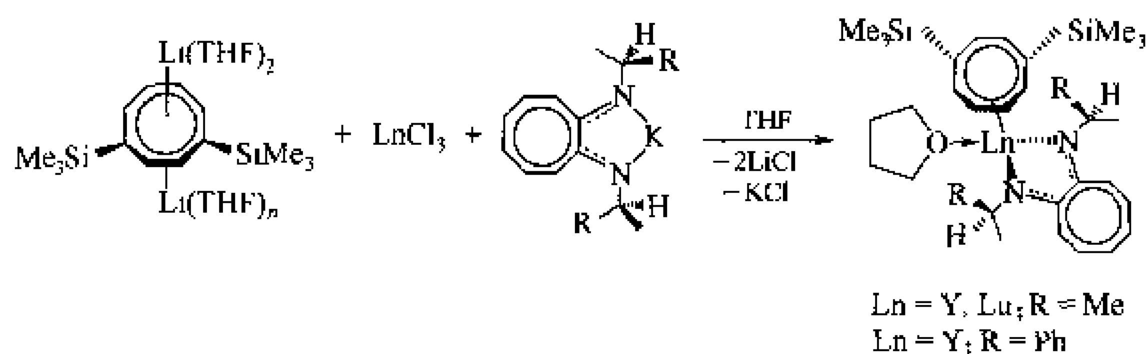
基苯基脒基、二亚氨基二苯基膦基及三齿的硅基吡唑硼基的环辛四烯基稀土金属配合物[61,62]。

环辛四烯基稀土金属氯化物与 $LiNPPh_3$ 及 2mol LiCl 反应，可得到双金属配合物 $(C_8H_8)LnLi_3Cl_2(NPPh_3)_2(THF)$ [Ln=Ce(**3-47**)，Sm(**3-48**)][63]。

近年来，以 1,4-二(三甲基硅基)环辛四烯基为辅助配体，通过反应合成了氨基稀土金属配合物（图式 3-10，图式 3-11）[64,65]。



图式 3-10　氨基稀土金属配合物的合成（一）



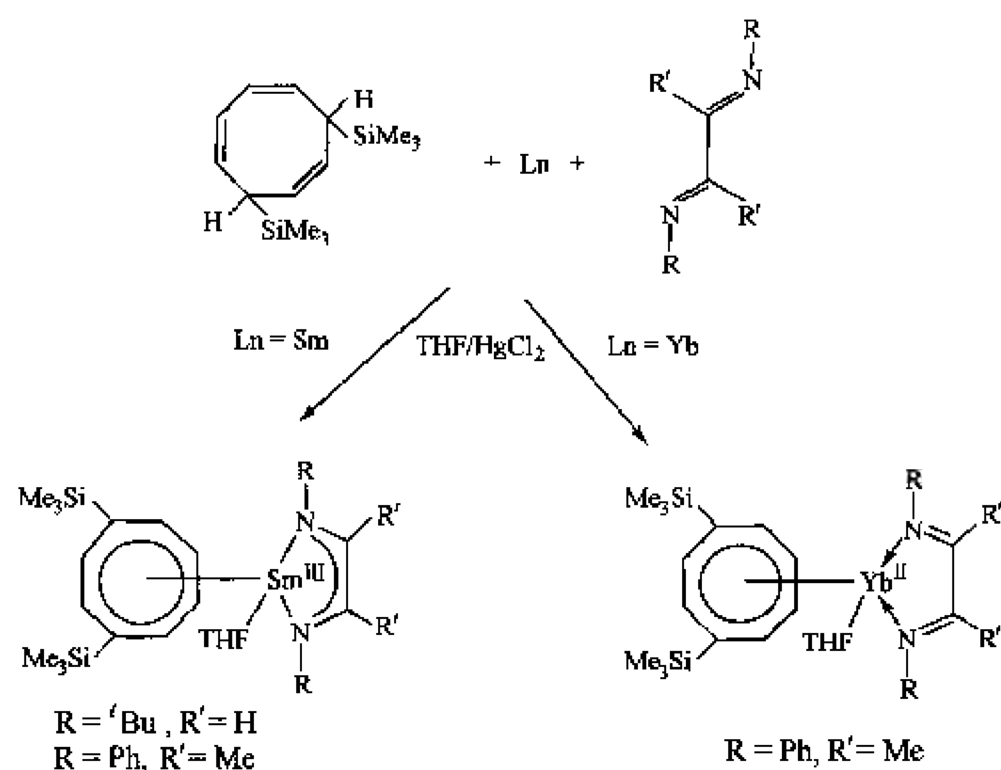
图式 3-11　氨基稀土金属配合物的合成（二）

有意思的是，稀土金属与 1,4-二(三甲基硅基)环辛四烯和 1,4-二氮杂丁二烯（DAD）一锅反应时，当金属为 Sm，则可得到三价配合物，其中含有 DAD 自由基阴离子；当金属为 Yb 时，则得到含中性 DAD 配位的二价镱化合物(图式 3-12)[66]。

3.2.2.3　双烯酮亚氨基稀土金属配合物的合成及结构

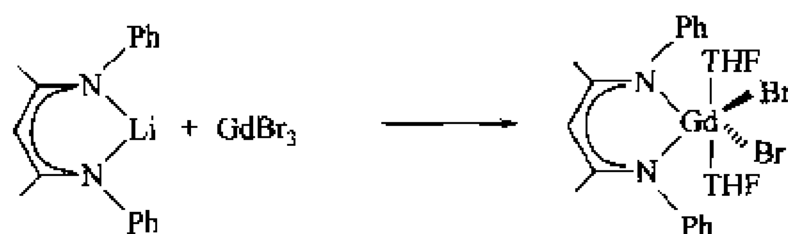
从结构上看，双烯酮亚氨基的骨架类似环戊二烯基，因此也有文献把它命名为氮杂戊二烯基。双烯酮亚氨基与环戊二烯基是等电子体，可以多种配位方式与金属成键，是近年来引人关注的一种辅助配体[67,68]。

Bercaw 等在 1986 年首次报道 $(C_5Me_5)_2ScMe$ 与乙腈反应，可以生成含双烯酮亚氨基的钪配合物，但产物没有得到结构鉴定[69]。Dress 等在 1994 年报道了第一个经过结构表征的双烯酮亚氨基稀土金属配合物 $[PhNC(Me)CHC(Me)NPh]GdBr_2(THF)_2$（**3-49**），它是通过双烯酮亚氨基锂与 $GdBr_3$ 发生配体交换反应制备的（图式 3-13）[70]。Lappert 等采用二(三

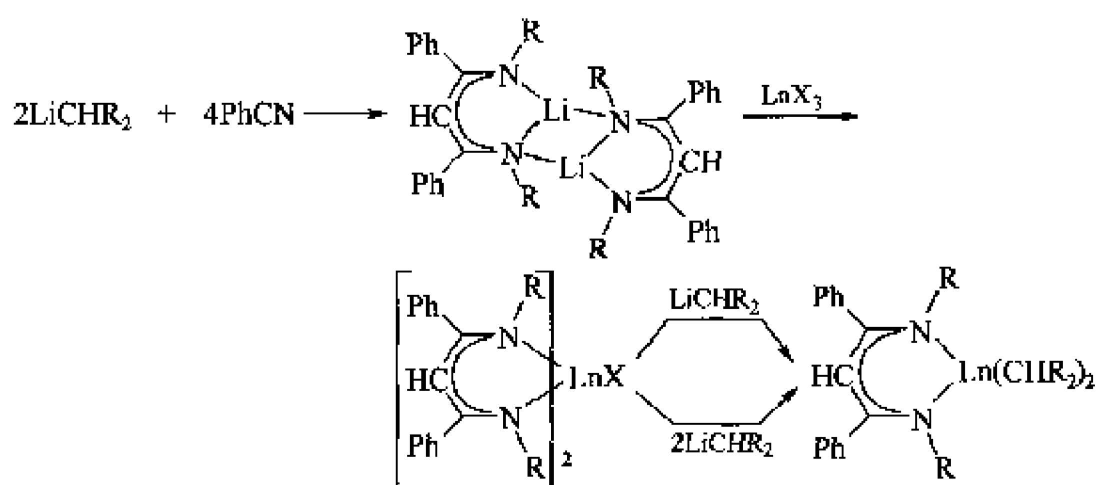


图式 3-12　含环辛四烯基和 DAD 的稀土金属配合物的合成

甲基硅基)甲基锂与腈反应，合成含三甲基硅基的双烯酮亚氨基锂，它进一步与稀土金属氯化物反应，得到了二(双烯酮亚氨基)稀土金属氯化物，后者作为反应前身与二(三甲基硅基)甲基锂反应时，分离得到了双烯酮亚氨基稀土金属烷基配合物（图式 3-14）[71]。



图式 3-13　双烯酮亚氨基稀土金属配合物的合成



图式 3-14　双烯酮亚氨基稀土金属烷基配合物的合成

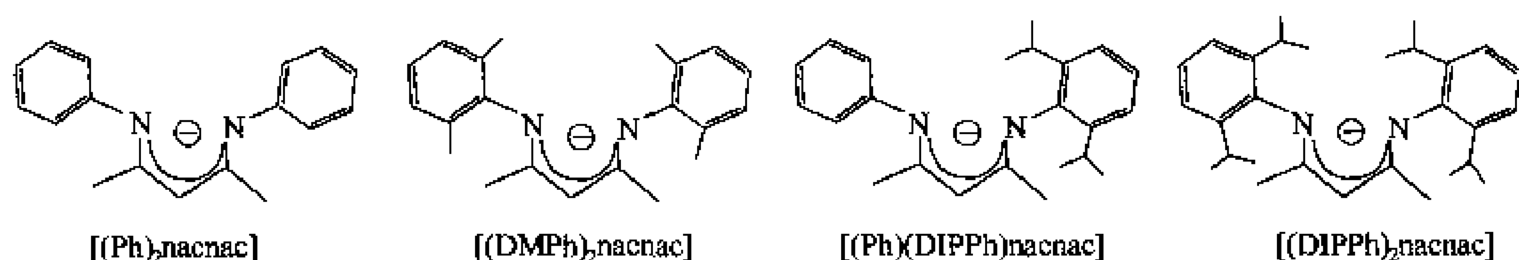
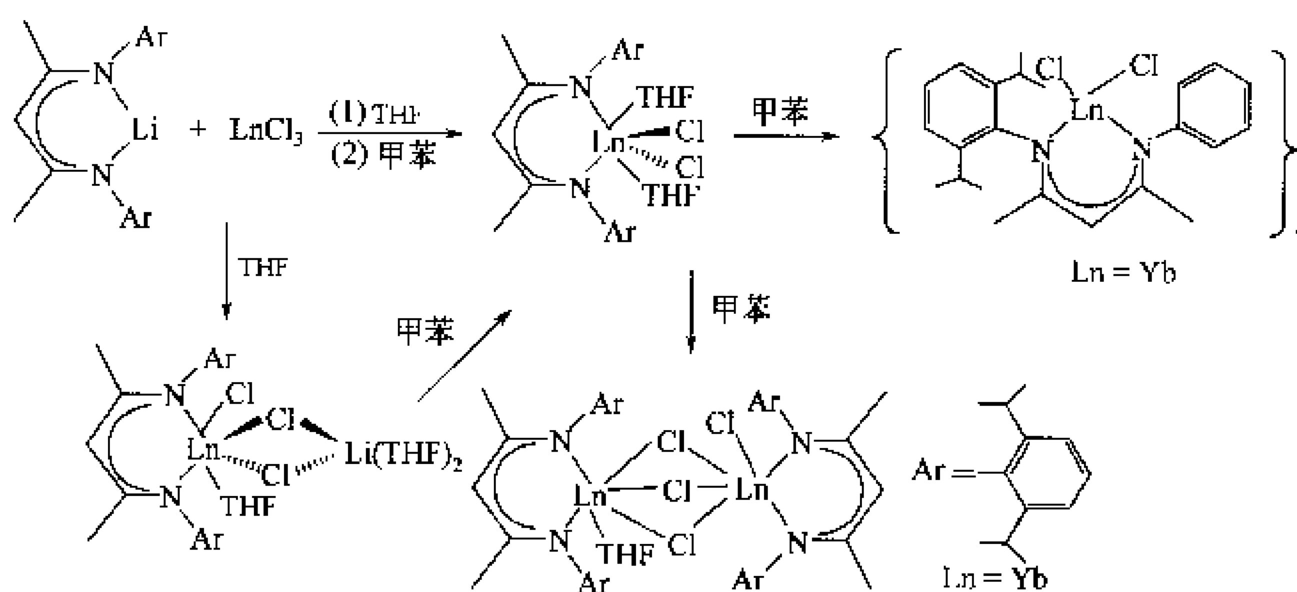


图 3-11　具有不同结构的双烯酮亚氨基

当双烯酮亚氨基的氮原子上连接芳基时（图 3-11），无论芳基上是否有取代基，都可以

高产率地合成双烯酮亚氨基稀土金属二氯化物，即使是对轻稀土金属元素也不发生歧化反应[72~76]。这与合成环戊二烯基稀土金属配合物不同，对轻稀土金属元素，即使是用空间位阻很大的五甲基环戊二烯基作辅助配体，也不容易合成稀土金属二氯化物[77]。双烯酮亚氨基中芳基上是否有取代基对所得稀土金属二氯化物的溶解性有很大的影响。当芳基上没有取代基时[$(Ph)_2$nacnac]，生成的稀土金属二氯化物即使在四氢呋喃中的溶解性也很小，在反应过程中以沉淀的形式析出；而当芳基的 2,6-位有甲基时[$(DMPh)_2$nacnac]，所得稀土金属二氯化物在甲苯中都有较好的溶解性[78]。

结晶条件对所得双烯酮亚氨基稀土金属二氯化物的组成和结构有很大的影响（图式 3-15）。当用[$(Ph)_2$nacnac]作为辅助配体时，所得产物的通式为[$(Ph)_2$nacnac]$LnCl_2(THF)_2$。晶体结构测定表明这些配合物都具有扭曲的六配位的八面体几何构型，其中两个四氢呋喃分子处于顺式位置，而两个氯离子处于反式位置[74,75,78]。以[$(DMPh)_2$nacnac]作辅助配体，直接在四氢呋喃中结晶，所得产物是有氯化锂配位的双烯酮亚氨基稀土金属二氯化物[$(DMPh)_2$nacnac]$LnCl(THF)(\mu\text{-}Cl)_2Li(THF)_2$ [Ln＝Nd(**3-50**)，Yb(**3-51**)][79]。这类二氯化物在甲苯中重结晶，可以得到无氯化锂配位的中性的双烯酮亚氨基稀土金属二氯化物[$(DMPh)_2$nacnac]$LnCl_2(THF)_2$[80]。中性双烯酮亚氨基稀土金属二氯化物在甲苯中进一步重结晶，可以得到一些结构新颖的稀土金属二氯化物，如当双烯酮亚氨基的两个氮原子上的取代基分别为苯基和 2,6-二异丙基苯基时[(Ph)(DIPPh)nacnac]，可以得到无配位溶剂的四核配合物{[(Ph)(DIPPh)nacnac]$YbCl_2$}$_4$ (**3-52**)（晶体结构见图 3-12）。在该配合物中，四个 Yb 原子通过八个氯桥形成一个环状结构[81]。而当双烯酮亚氨基上的两个氮原子上的取代基都是 2,6-二异丙基苯基时[$(DIPPh)_2$nacnac]，可以得到少见的具有三重氯桥的配合物[$(DIPPh)_2$nacnac]$YbCl(\mu\text{-}Cl)_3Yb$[$(DIPPh)_2$nacnac](THF) (**3-53**)（晶体结构见图 3-13）。这种多重氯桥一般只有在稀土金属簇合物中才存在。在此配合物中两个 Yb 原子周围的配位环境是不等同的，双烯酮亚氨基以 η^4 的方式与中心金属配位[72]。



图式 3-15　双烯酮亚氨基稀土金属二氯化物的合成

以空间位阻很大的[$(DIPPh)_2$nacnac]作辅助配体，不能合成单氯化物[$(DIPPh)_2$nacnac]$_2$YbCl[72]。而文献报道用空间位阻较小的[$(Ph)_2$nacnac]作配体，可以得到均配型的稀土金属配合物[$(Ph)_2$nacnac]$_3$Ln[70]，当氮原子上的取代基是三甲基硅基时，可以合成相应的双烯酮亚氨基稀土金属一氯化物[71]。这显示双烯酮亚氨基的体积大小对反应有很大的影响。

尽管一个双烯酮亚氨基可以很好地稳定稀土金属离子，得到稀土金属二氯化物，但是用

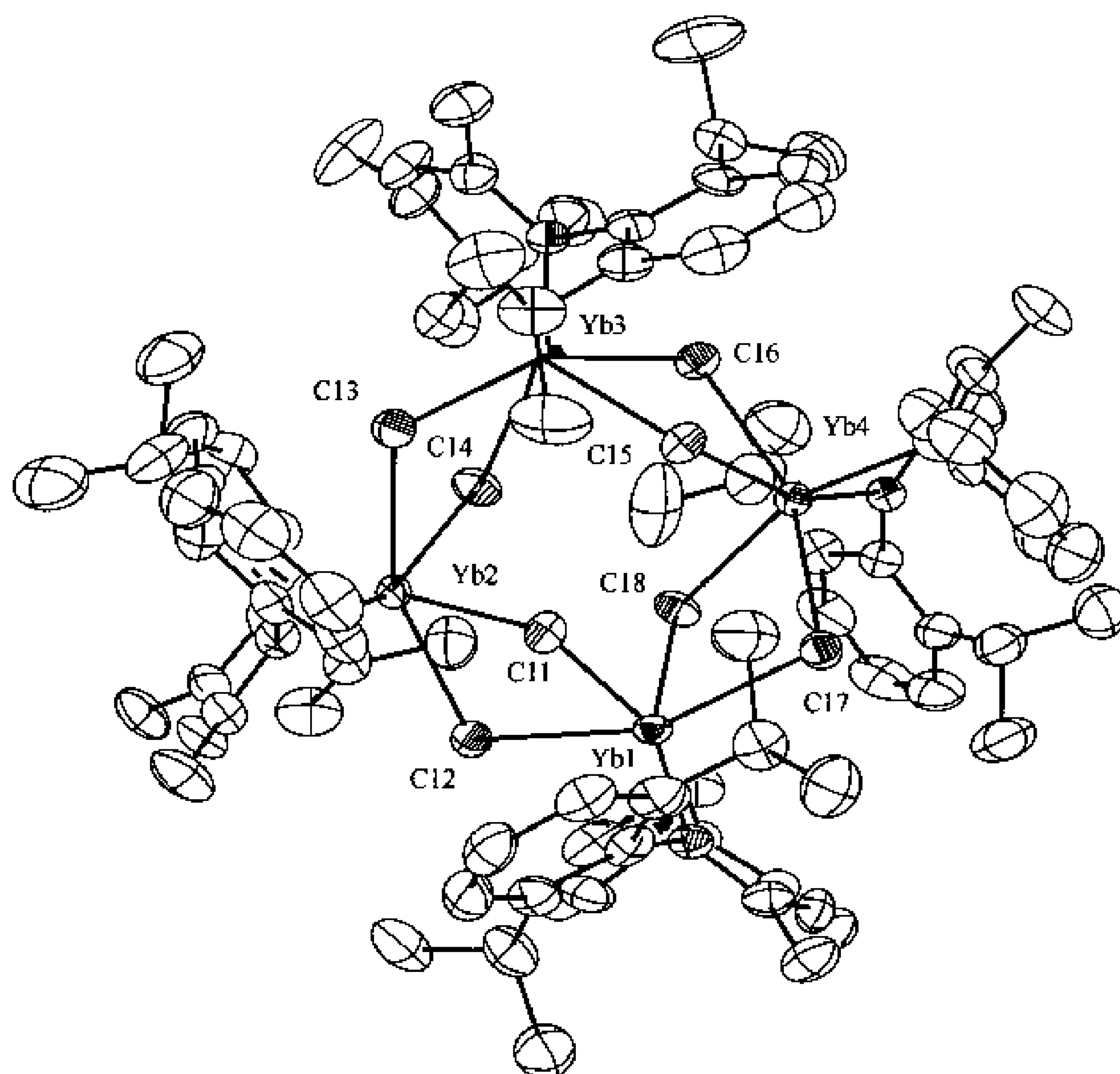


图 3-12 配合物(**3-52**)的晶体结构

空间位阻较小的双烯酮亚氨基作辅助配体的稀土金属二氯化物与 C_5H_5Na 或者 $CH_3C_5H_4Na$ 以 1∶1 的摩尔比反应时，却容易发生歧化反应，只能分离得到歧化产物 $LYbCp'_2$ (**3-54**)[82]。可以采用两条途径抑制歧化反应的发生，一是用空间位阻比较大的双烯酮亚氨基作辅助配体，二是增加茂基配体的空间位阻。如用空间位阻比较大的[(Ph)(DIPPh)nacnac]作辅助配体时，其稀土金属二氯化物与 C_5H_5Na 反应，可以得到氯化锂稳定的混配型稀土金属氯化物 [(Ph)(DIPPh)nacnac](C_5H_5)Yb(μ-Cl)$_2$Li(THF)$_2$ (**3-55**)，晶体结构测定表明双烯酮亚氨基以 η^5 的方式与中心金属配位（晶体结构见图 3-14）。这显示出双烯酮亚氨基配位方式的多样性。而[$(Ph)_2$nacnac]$YbCl_2(THF)_2$ 与 C_5Me_5Na 反应，也可以分离得到预期的混配型稀土金属一氯化物{[$(Ph)_2$nacnac](C_5Me_5)Yb(μ-Cl)}$_2$ (**3-56**)（晶体结构见图 3-15）。这说明双烯酮亚氨基和茂基的空间位阻对这类反应的途径起决定性的作用[83]。

具有较大空间位阻的[$(DIPPh)_2$nacnac]是合成混配型稀土金属配合物的理想配体（图式 3-16），如[$(DIPPh)_2$nacnac]$YbCl_2(THF)_2$ 与 C_5H_5Na、$CH_3C_5H_4Na$、C_9H_7K、Ph_2NLi 和 ArONa (ArO=2,6-二叔丁基-4-甲基苯基) 按 1∶1 的摩尔比反应，可以高产率地分离得到相应的混配型稀土金属一氯化物[72,84]。生成的混配型稀土金属一氯化物可以作为反应前身，进一步转化成相应的稀土金属烷基化合物、稀土金属胺化物和稀土金属氢化物等。配合物(**3-57**)、配合物(**3-61**) 的晶体结构如图 3-16、图 3-17 所示。

双烯酮亚氨基稀土金属二氯化物与烷基锂或者苄基锂按 1∶2 摩尔比反应，可以很方便地合成双烯酮亚氨基稀土金属二烷基或者苄基配合物（图式 3-17）[74,85]。后者可与 $(C_6F_5)_3B$ 发生阳离子化反应，生成相应的稀土金属阳离子配合物。晶体结构测定显示在含苄基的阳离

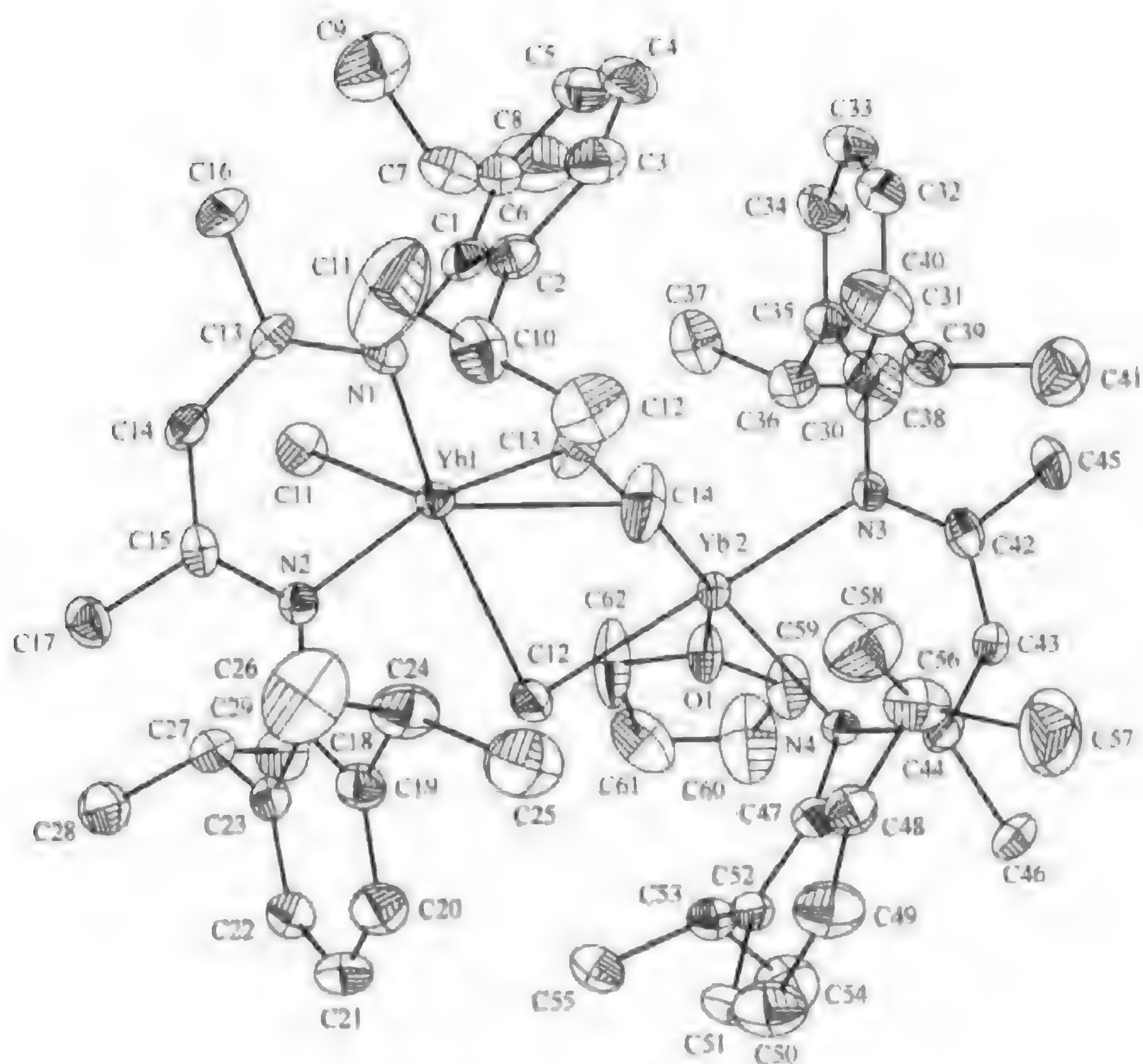


图 3-13　配合物(**3-53**)的晶体结构

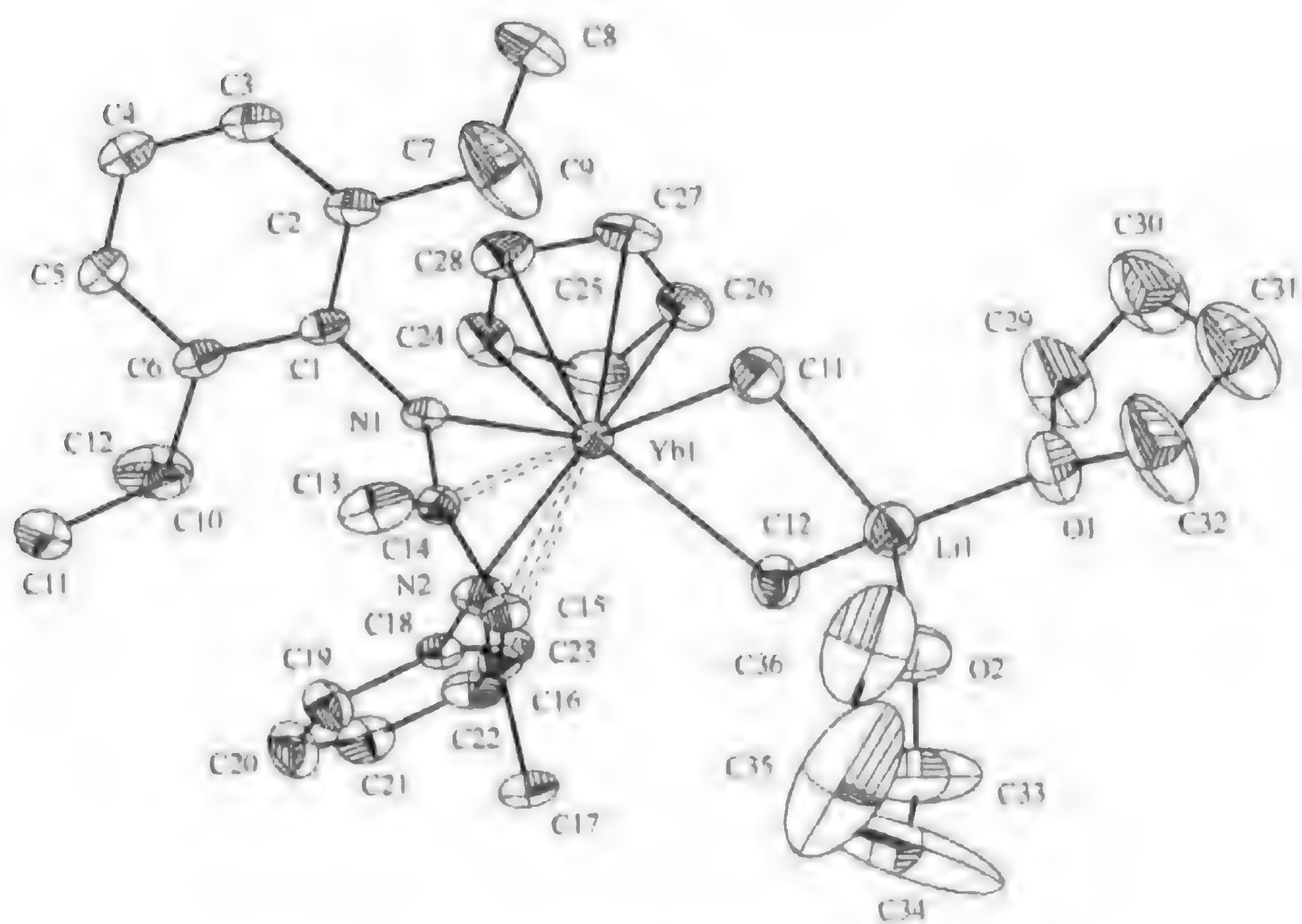


图 3-14　配合物(**3-55**)的晶体结构

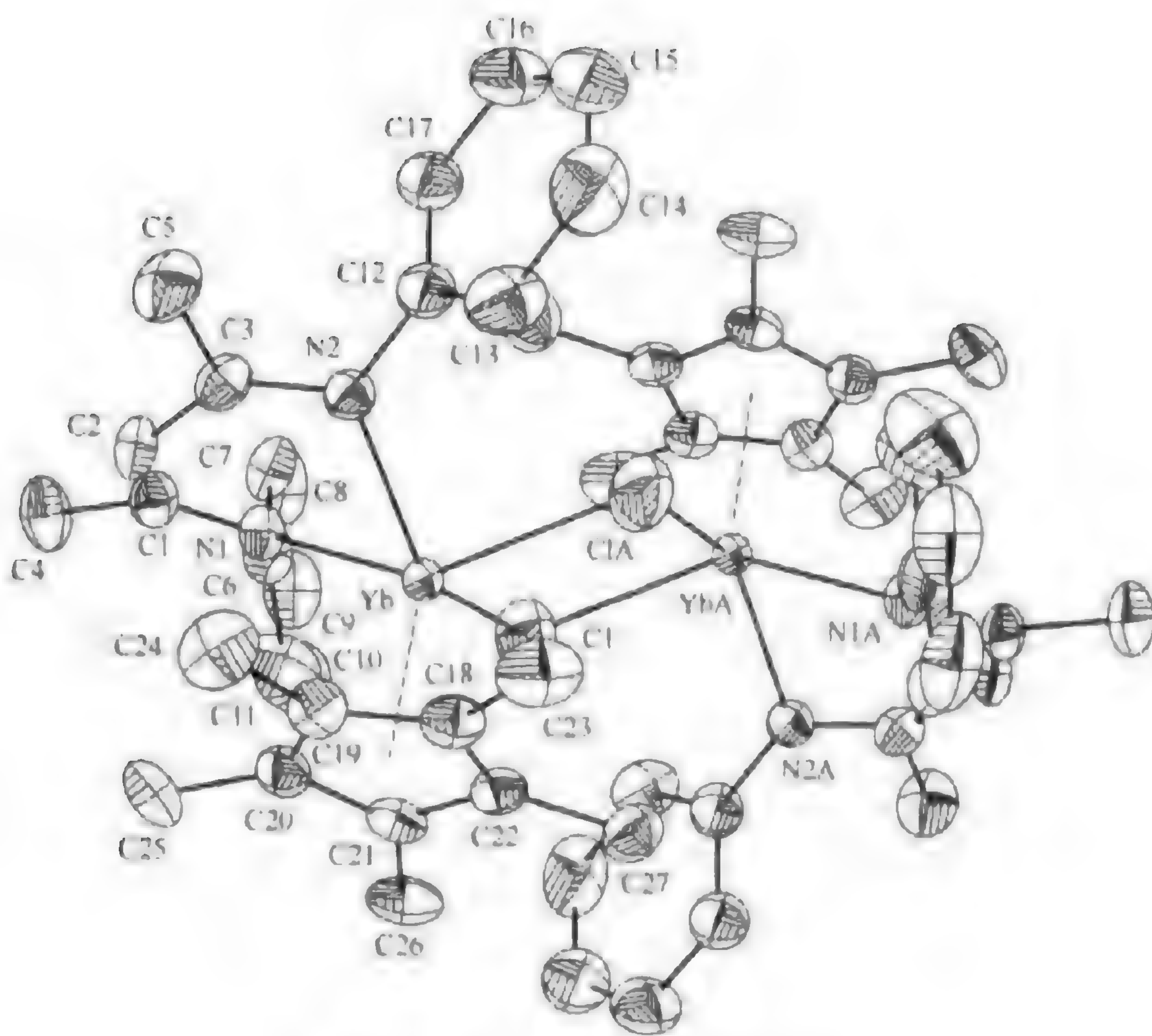
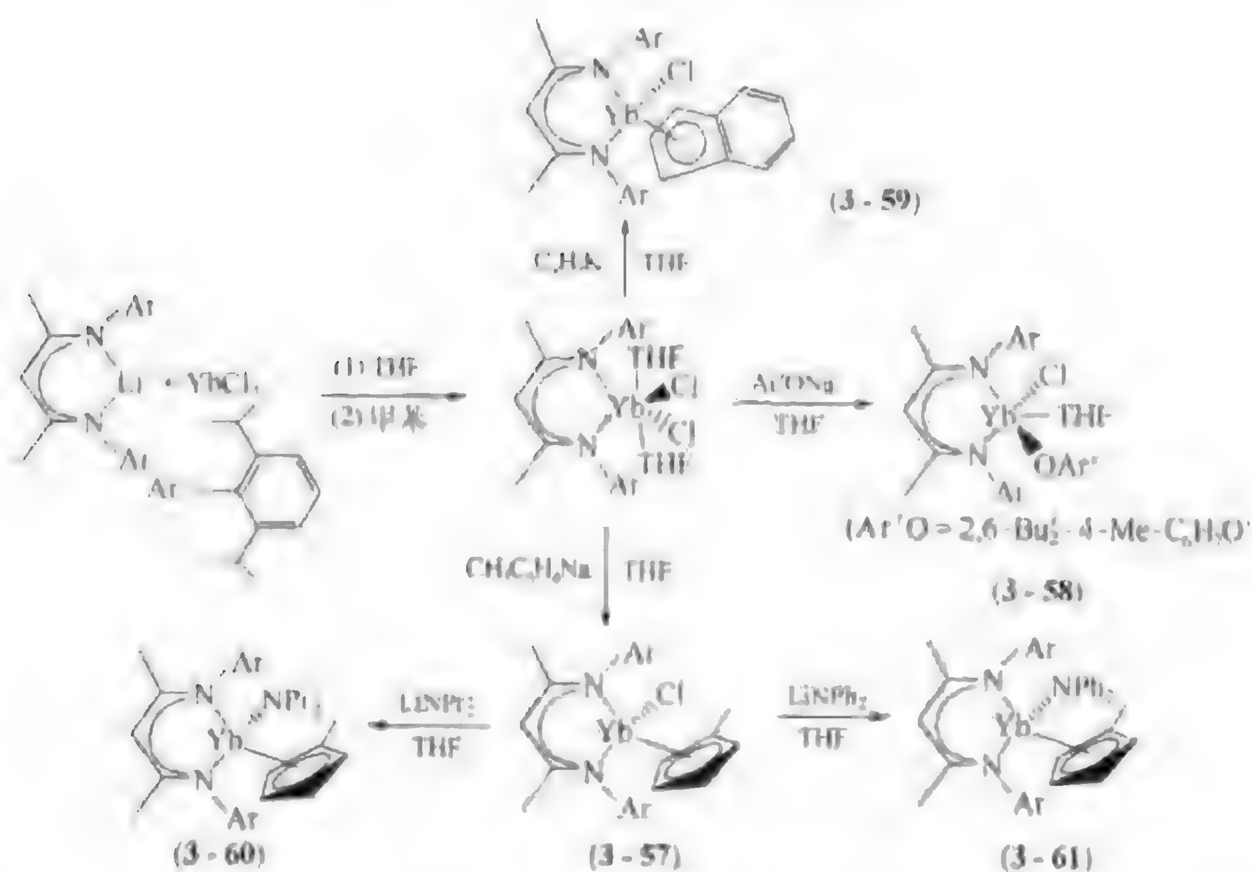


图 3-15 配合物(3-56)的晶体结构



图式 3-16 双烯酮亚氨基稀土金属配合物的合成

子配合物中，有一个苄基的苯环以 η^6 的方式与中心金属配位，核磁共振研究发现这种配位结构很稳定，即使加热到90℃也不解离。

3.2.2.4 胍基稀土金属配合物的合成

胍上有三个具有给电子能力的氮原子，胍基负离子有多种共振结构，可以多种方式与金属配位，同时它的空间位阻和电荷效应可以很容易通过氮原子上的取代基进行调控。因此，近年来这类配体引起了人们的注意。但以它为辅助配体用于稀土金属有机化合物的合成的文

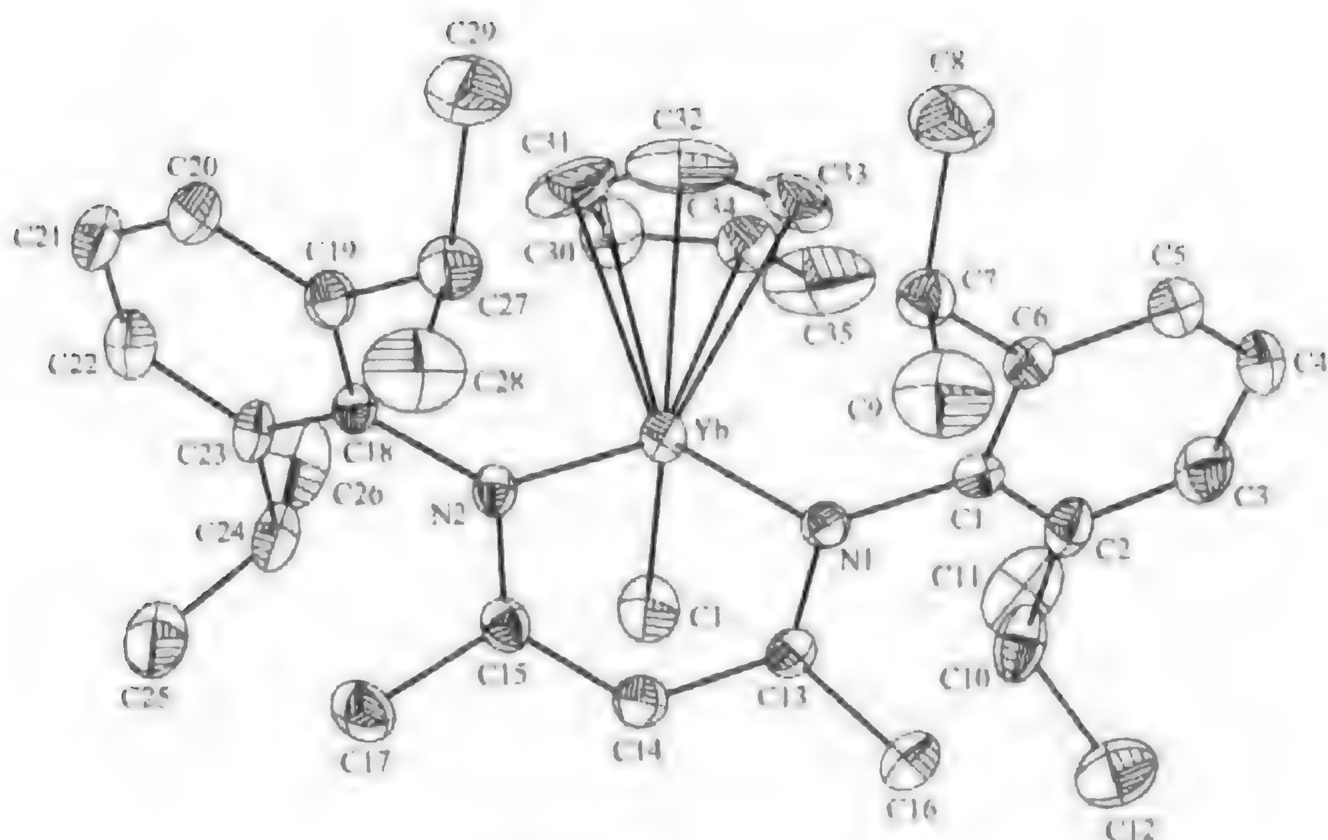


图 3-16 配合物(**3-57**)的晶体结构

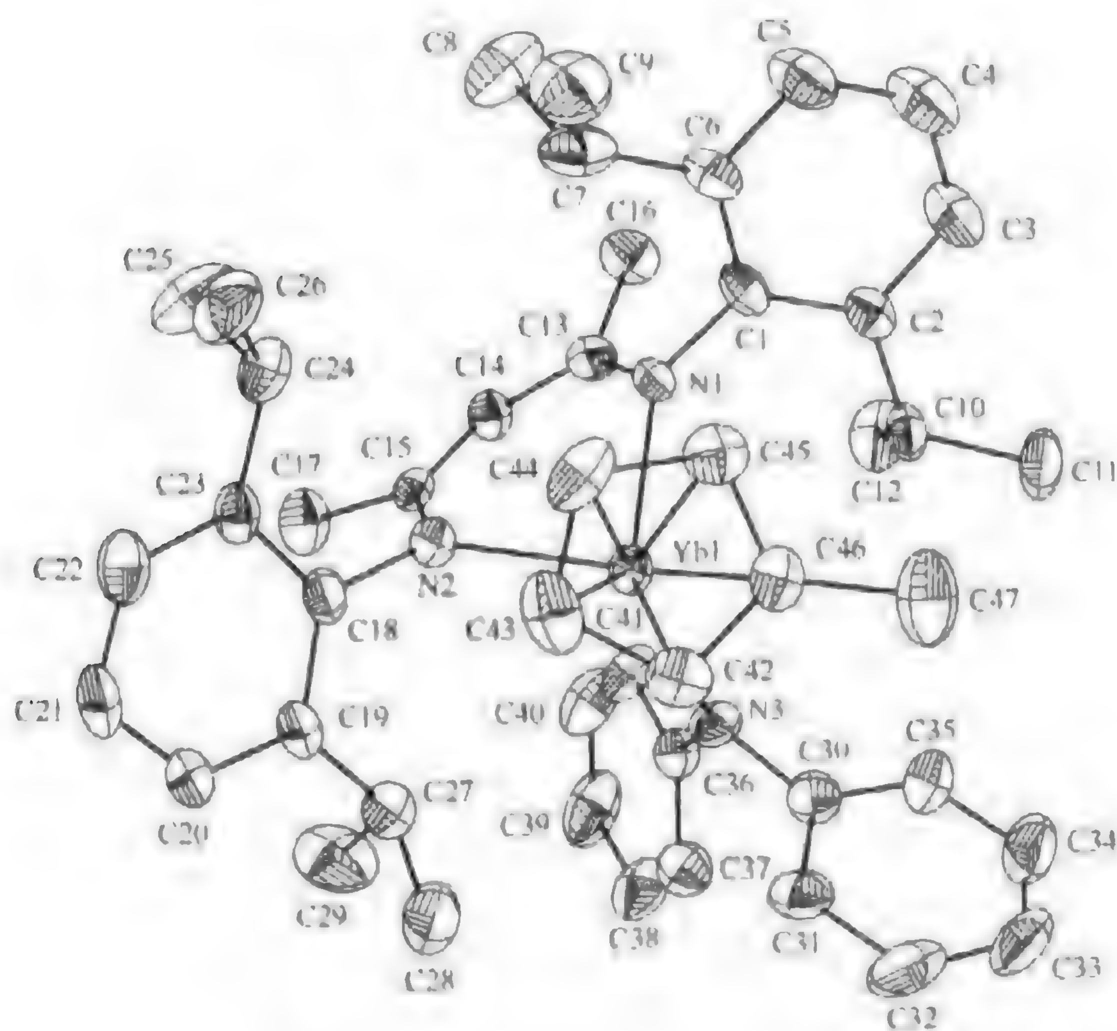
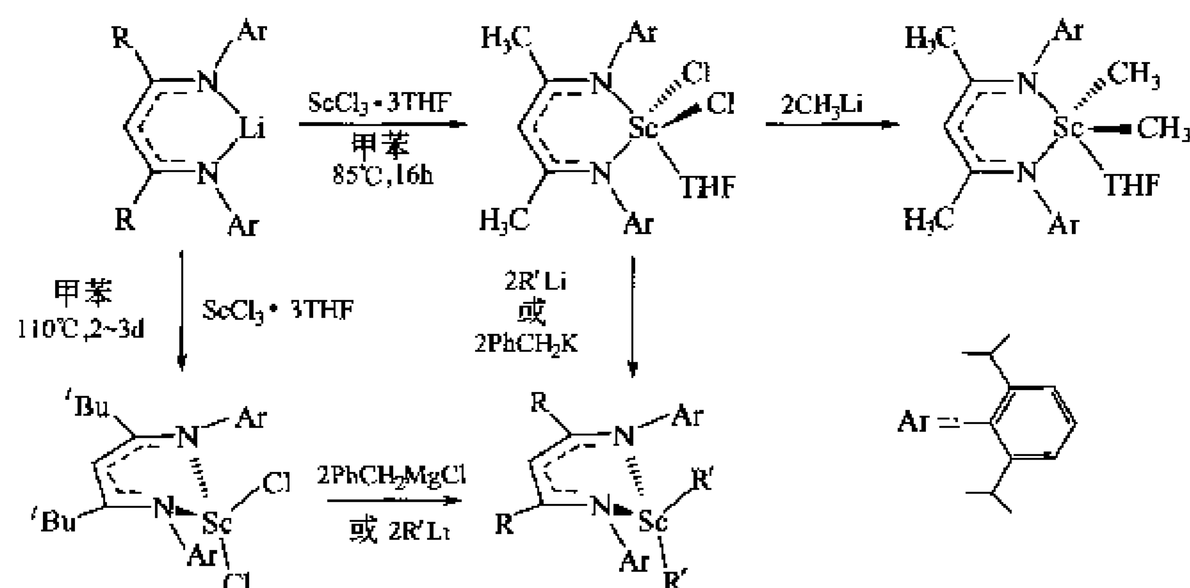


图 3-17 配合物(**3-61**)的晶体结构

献报道还很少。

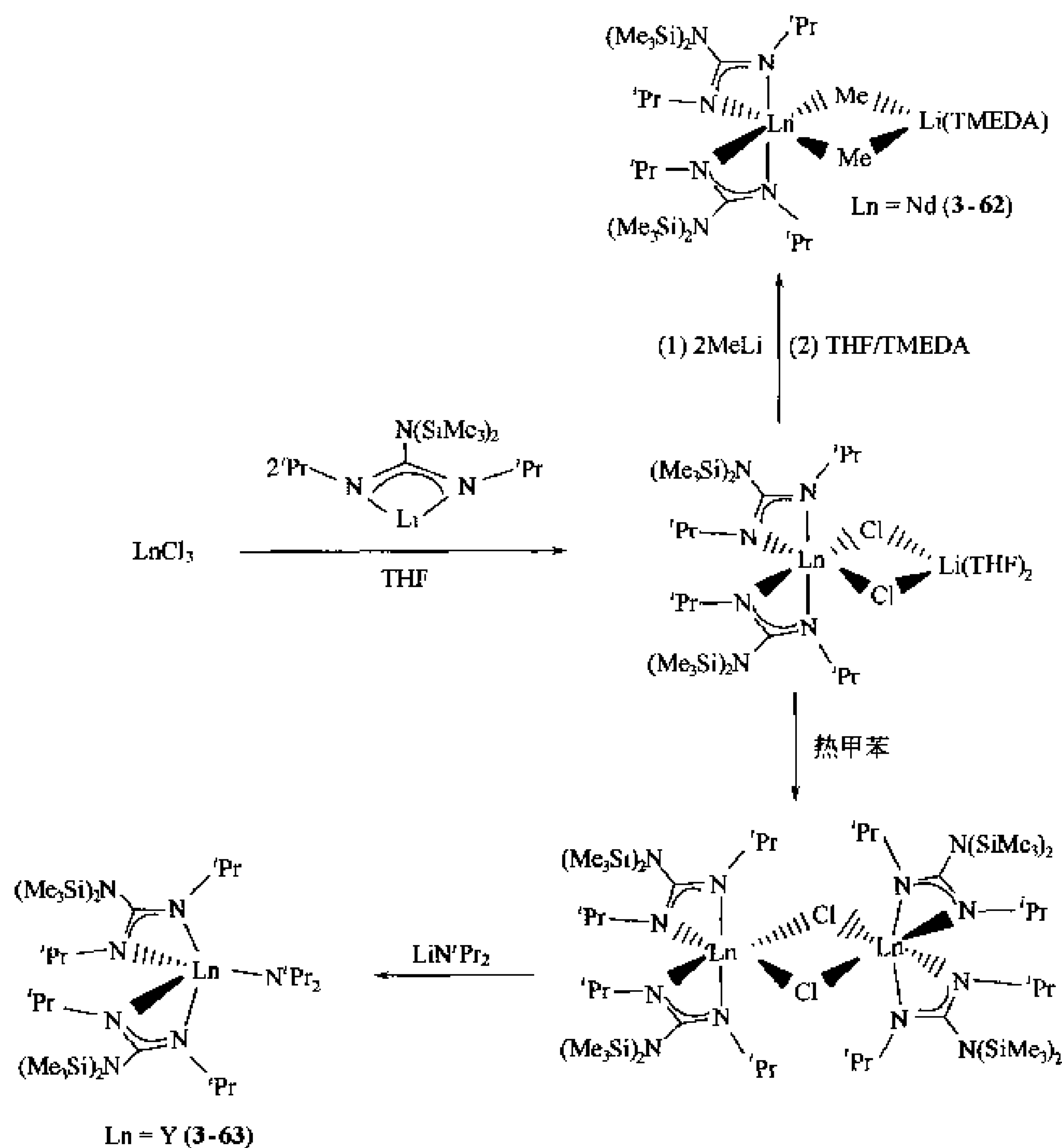
Richeson 等在 1998 年报道了第一个胍基稀土金属配合物的合成及其晶体结构。他们将 $(Me_3Si)_2NLi$ 与环己基二亚胺（CyN ═C ═NCy，Cy＝环己基）在四氢呋喃中反应得到胍基锂{CyNC[N(SiMe$_3$)$_2$]NCy}Li，再将胍基锂与无水 $LnCl_3$ 按 2∶1 摩尔比反应，得到胍基稀土金属氯化物。这些氯化物可以作为反应前身进一步与 $(SiMe_3)_2CHLi$ 或者 $(SiMe_3)_2NLi$ 反应，得到相应的胍基稀土金属烷基化合物或者胺化物[illegible]。

{^iPrNC[N(SiMe$_3$)$_2$]N^iPr}Li 与 $LnCl_3$ 按 2∶1 摩尔比反应，可以得到中性的胍基稀土



图式 3-17 双烯酮亚氨基稀土金属二烷基配合物的合成

金属氯化物[{^{i}PrNC[N(SiMe$_3$)$_2$]N^{i}Pr}$_2$Ln(μ-Cl)]$_2$，或者有 LiCl 配位的单分子氯化物{^{i}PrNC[N(SiMe$_3$)$_2$]N^{i}Pr}$_2$Ln(μ-Cl)$_2$Li(THF)$_2$。这些氯化物进一步转化可生成相应的烷基化合物或者胺化物（图式 3-18），配合物(**3-62**)、配合物(**3-63**)的晶体结构见图 3-18、图 3-19[87~89]。



图式 3-18 胍基稀土金属配合物的合成

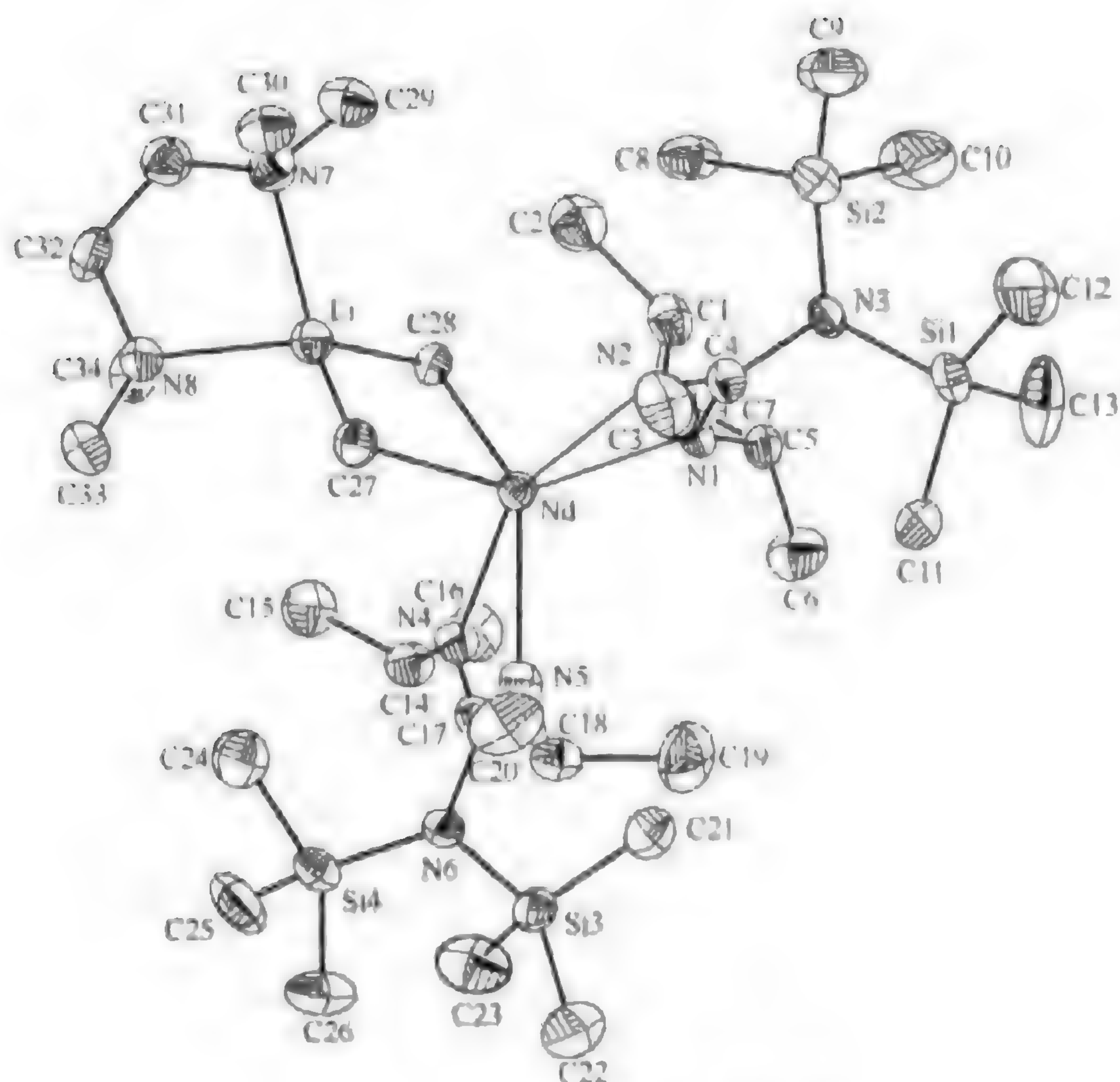


图 3-18 配合物(**3-62**)的晶体结构

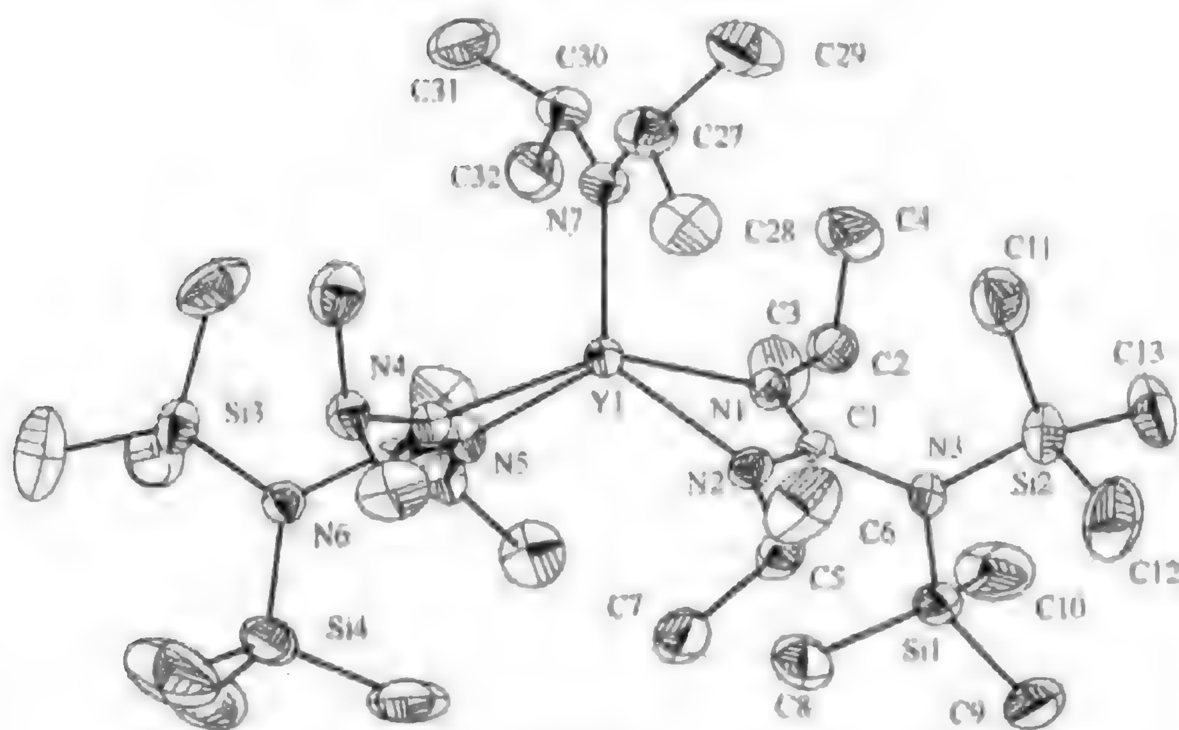
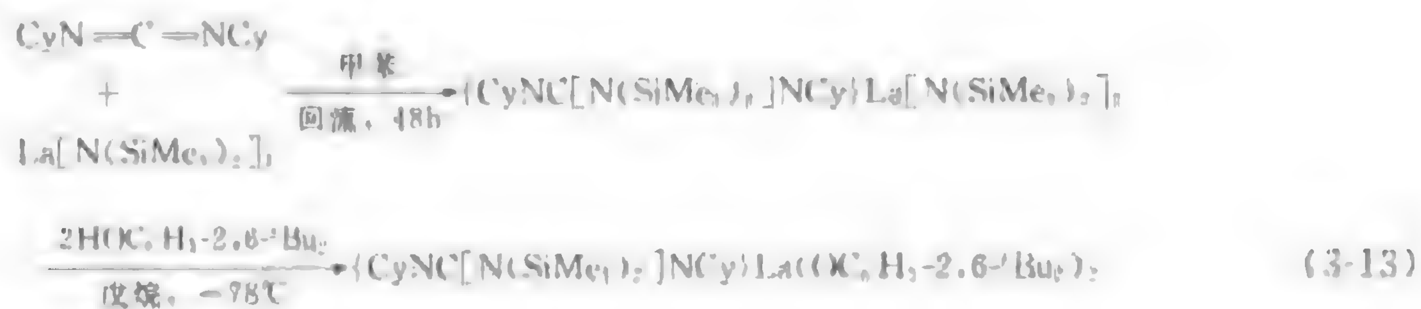


图 3-19 配合物(**3-63**)的晶体结构

最近，Arnold 等报道环己基二亚胺与 $La[N(SiMe_3)_2]_3$ 在甲苯中回流，二亚胺可以插入 Ln-N 键，生成胍基稀土金属二氨基化合物，它可以进一步转化成胍基稀土金属芳氧基化合物（**3-64**）[式(3-13)][90]。



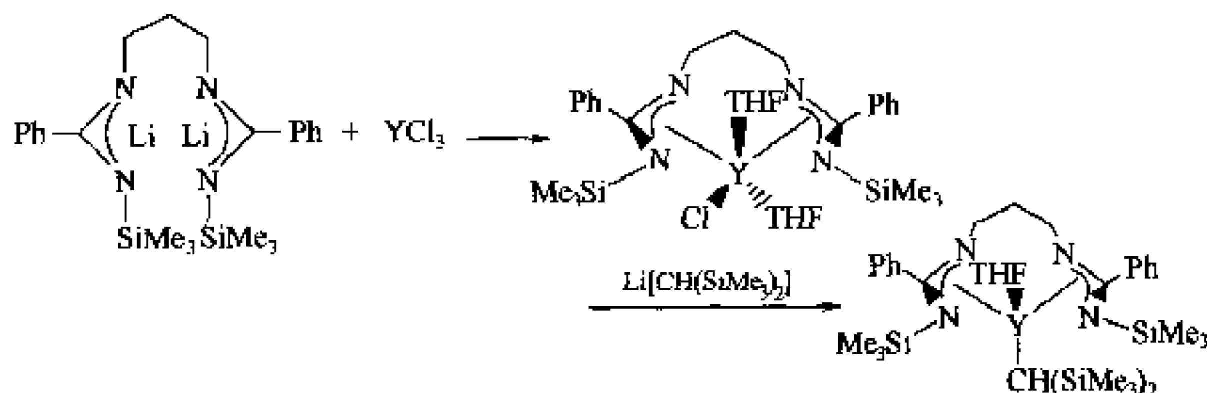
3.2.2.5 脒基稀土金属配合物的合成和反应

脒基配体的合成比较简单，一般经过一到两步反应，就可以大量合成。理论计算表明$[RC_6H_4C(NSiMe_3)_2]^-$的空间位阻与环戊二烯基或者单取代环戊二烯基相当，通过改变取代基，可以得到与五甲基环戊二烯基的空间位阻相当的脒基。而且脒基本身具有较好的稳定性，不易发生其他反应，当用它作为辅助配体时，就可以比较方便地研究其他活性点的反应性质。因此，用脒基代替环戊二烯基合成金属有机化合物很早就引起了人们的注意[62]。

与Cp'_2LnCl类似，二(脒基)稀土金属氯化物也是合成其他脒基稀土金属衍生物的一个重要前体，但这类配合物不易合成，特别是对轻稀土金属元素，很容易发生歧化反应，生成均配型三(脒基)稀土金属配合物，只有少数重稀土金属元素，如镱、镥及钪、钇等才能得到预期的产物。只有用体积很大的脒基如$[(CF_3)_3C_6H_2C(NSiMe_3)_2]^-$作辅助配体，才可以合成二脒基轻稀土金属氯化物[62]。但是，$[PhC(NSiMe_3)_2]Li$与$ScCl_3(THF)_3$或者$YCl_3(THF)_{3.5}$反应，可以得到有LiCl稳定的二脒基稀土金属氯化物，这些氯化物可以作为反应前体，进一步转化成相应的脒基稀土金属烷基化合物、胺化物、硼氢化物、氢化物或者炔基化合物[91~93]。

Teuben等首次报道了单脒基稀土金属配合物的合成。$YCl_3(THF)_{3.5}$与KC_5Me_5按1∶1摩尔比反应，然后再与等摩尔的$[PhC(NSiMe_3)_2]Li$反应，可以分离得到含五甲基环戊二烯基和脒基的混配型稀土金属氯化物$\{[PhC(NSiMe_3)_2](C_5Me_5)Y(\mu\text{-}Cl)\}_2$。在这个反应中加料顺序非常关键，如果$YCl_3$先与等摩尔的$[PhC(NSiMe_3)_2]Li$反应，则主要产物是二脒基稀土金属配合物$[PhC(NSiMe_3)_2]_2YCl$。值得注意的是$\{[PhC(NSiMe_3)_2](C_5Me_5)Y(\mu\text{-}Cl)\}_2$相当稳定，分子中的氯不易被取代。它与芳氧基锂、二(三甲基硅基)锂或二(三甲基硅基)钠以及绝大多数的烷基化试剂都不反应，仅可以和甲基锂按1∶2摩尔比反应，生成$[PhC(NSiMe_3)_2](C_5Me_5)Y(\mu\text{-}Me)_2Li(TMEDA)$。$(C_5Me_5)Y(OC_6H_3\text{-}2,6\text{-}^tBu_2)_2$与$[PhC(NSiMe_3)_2]Li$按1∶1的摩尔比反应，也可以合成单脒基稀土金属配合物$(C_5Me_5)Y(OC_6H_3\text{-}2,6\text{-}^tBu_2)[PhC(NSiMe_3)_2]$[94]。通过$YCl_3$与侧链带氨基的脒基锂$[PhC(NSiMe_3)N(CH_2)_2NMe_2]Li$以及$LiCH(SiMe_3)_2$“一锅煮”反应，可以方便地合成单脒基稀土金属二烷基配合物$[PhC(NSiMe_3)N(CH_2)_2NMe_2]Y[CH(SiMe_3)_2]_2$。而如果用$PhCH_2Li$或者$LiCH_2SiMe_3$代替$LiCH(SiMe_3)_2$进行反应，则只能得到“盐型”配合物$Li[PhC(NSiMe_3)N(CH_2)_2NMe_2]_2YR_2(R=PhCH_2,CH_2SiMe_3)$[95]。

最近，Teuben等通过二氨基锂与苯腈反应，得到桥联双脒基锂，后者进一步与YCl_3反应，生成桥联双脒基稀土金属氯化物。该氯化物可以很容易与烷基化试剂反应，生成相应的烷基配合物（图式3-19）。结构研究显示桥联后的两个脒基的构型受到了限制，从而使中心金属的配位球面更开放[96]。



图式3-19 桥联双脒基稀土金属氯化物与烷基化试剂反应

3.2.2.6 其他混配型稀土金属胺化物的合成

尽管$[(Me_3Si)_2N]^-$具有很大的空间位阻，很容易合成均配型稀土金属胺化物。但随着反应条件，特别是结晶条件的变化，也可以分离得到有氯化锂配位的阴离子型稀土金属胺化物 $Ln[(Me_3Si)_2N]_3(\mu\text{-Cl})Li(THF)_3$[97,98]。用 $[\overline{N(SiMe_2CH_2CH_2SiMe_2)}]^-$ 作为辅助配体也可得到具有类似结构的稀土金属胺化物[99]。

用空间位阻更大的氨基$[(C_6H_3{}^iPr_2\text{-}2,6)(Me_3Si)N]^-$作配体，只能合成混配型稀土金属胺化物$[(C_6H_3{}^iPr_2\text{-}2,6)(Me_3Si)N]_2LnCl(THF)$[100]。这类氨基稀土金属氯化物可以进一步转化成其他混配型稀土金属胺化物，如$[(C_6H_3{}^iPr_2\text{-}2,6)(Me_3Si)N]_2YbCl(THF)$与甲基锂反应，可以合成具有单甲基桥的氨基稀土金属甲基配合物$[(C_6H_3{}^iPr_2\text{-}2,6)(Me_3Si)N]_2YbMe(\mu\text{-Me})Li(THF)_3$[101]。通过 $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ 与侧链带氨基的取代三氮杂环壬烷$[N,N'\text{-}{}^iPr\text{-TACN-}N''\text{-}(CH_2CH_2)NH^tBu]$进行交换反应，可以得到非溶剂化的混配型配合物$[N,N'\text{-}{}^iPr\text{-TACN-}N''\text{-}(CH_2CH_2)NH^tBu]Y(CH_2SiMe_3)_2$[102]。$LnCl_3$ 与含膦氨基钾盐 $K[CH(PPh_2NSiMe_3)_2]$ 反应，可以得到非溶剂化的氨基稀土金属二氯化物 $\{[CH(PPh_2NSiMe_3)_2]LnCl_2\}_2$ (Ln＝Y，Sm，Er，Dy，Yb，Lu)。这些二氯化物与 2mol $KNPh_2$ 反应，可得到相应中性配合物$[CH(PPh_2NSiMe_3)_2]Ln(NPh_2)_2$[103]。

氨基环庚三烯酮亚氨基钾($[({}^iPr)_2ATI]K$)与 YCl_3 按 1：1 摩尔比或者 2：1 摩尔比反应，可以得到相应的钇二氯化物$[({}^iPr)_2ATI]YCl_2$ 或者单氯化物$[({}^iPr)_2ATI]_2YCl$[31]。这些氯化物可以进一步转化成其他衍生物，如该二氯化物与 $K[N(SiMe_3)_2]$或者 $Cp'Na$ 按 1：2 摩尔比反应，可以得到相应的目标产物$[({}^iPr)_2ATI]Y[N(SiMe_3)_2]_2$[104] 和$[({}^iPr)_2ATI]YCp'_2$[105]。以三亚甲基或者 1,2-环己基桥联的氨基环庚三烯酮亚氨基为辅助配体，可以方便地合成相应的氯化物，这些氯化物也可以进一步与 $K[N(SiMe_3)_2]$或者 $K[CH(SiMe_3)_2]$反应，得到相应的稀土金属胺化物[105~109]。

具有较大空间位阻的二胺也是一类合成混配型稀土金属胺化物的理想配体[13,110~119]。如 2,2′-双(叔丁基二甲基硅氨基)-6,6′-二甲基联苯基双锂$[Li_2(DADMB)]$与 YCl_3 反应，可高产率地得到预期的氨基稀土金属氯化物$(DADMB)YCl(THF)_2$。后者与 MeLi 或者 $(SiMe_3)_2CHLi$ 反应，可得到相应的烷基配合物。这些烷基配合物与 H_2 或者 $PhSiH_3$ 反应，可得到这类氨基配体稳定的稀土金属氢化物[113]。

以杯四吡咯为辅助配体，也可以方便地合成稀土金属胺化物。在氩气保护下，八乙基杯四吡咯基四锂盐与 $SmCl_3$ 在 THF 中反应，可以方便地合成相应的氯化物$(Et_8\text{-clix-pyrrole})(Cl)Sm[Li_2(THF)_3]$。以该配合物为反应前身，与 MeLi、$CH_2{=}CHLi$、$NaHB(C_2H_5)_3$ 或者 $LiAlH_4$ 反应，可以合成$(Et_8\text{-clix-pyrrole})(R)Sm(\mu_3\text{-Cl})[Li(THF)]_2[Li(THF)_2]$ (R＝Me，$CH_2{=}CH$，H)[120]。类似的杯四吡咯基稀土金属配合物也可以通过二价配合物的氧化还原反应制备。[121]。

3.3 二价稀土金属有机胺化物的合成与结构

1996 年以前二价稀土金属有机胺化物的合成报道不是很多，而且主要集中在均配型的稀土金属有机胺化物的合成。所用配体主要是具有大体积的单齿胺化物，如三甲基硅氨基和取代芳氨基及双齿或者多齿的含氮阴离子[61,62]。近年来，不仅在以多齿 N 配体稳定的二价

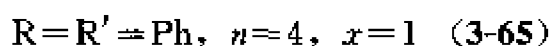
稀土金属配合物的合成方面取得了较大的进展，面且在以π辅助配体稳定的混配型二价稀土金属有机胺化物的合成方面也有了较多报道。

3.3.1 均配型二价稀土金属有机胺化物的合成

YbI_2与氨基钾反应可得到一系列均配型二价稀土金属胺化物［式(3-14)］[122,123]。



$$YbI_2+2KNRR'\xrightarrow{THF}[Yb(NRR')_2(THF)_n]_x+2KI \quad (3\text{-}14)$$



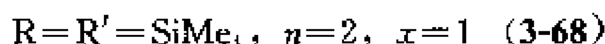
$R=R'=Ph$，$n=4$，$x=1$ (**3-65**)



$R=Ph$，$R'=SiMe_3$，$n=1$，$x=2$ (**3-66**)



$R=Ph$，$R'=SiMe_3$，$n=3$，$x=1$ (**3-67**)



$R=R'=SiMe_3$，$n=2$，$x=1$ (**3-68**)

用钾盐可以得到不含钾离子的中性稀土金属配合物，而如果以氨基锂或者氨基钠为反应原料，往往容易生成离子型配合物。可以看出，配体的体积不同，则固态分子中配位的THF分子数也不同，氨基的体积愈大，配位的THF分子愈少。图3-20是配合物(**3-66**)的晶体结构[123]。

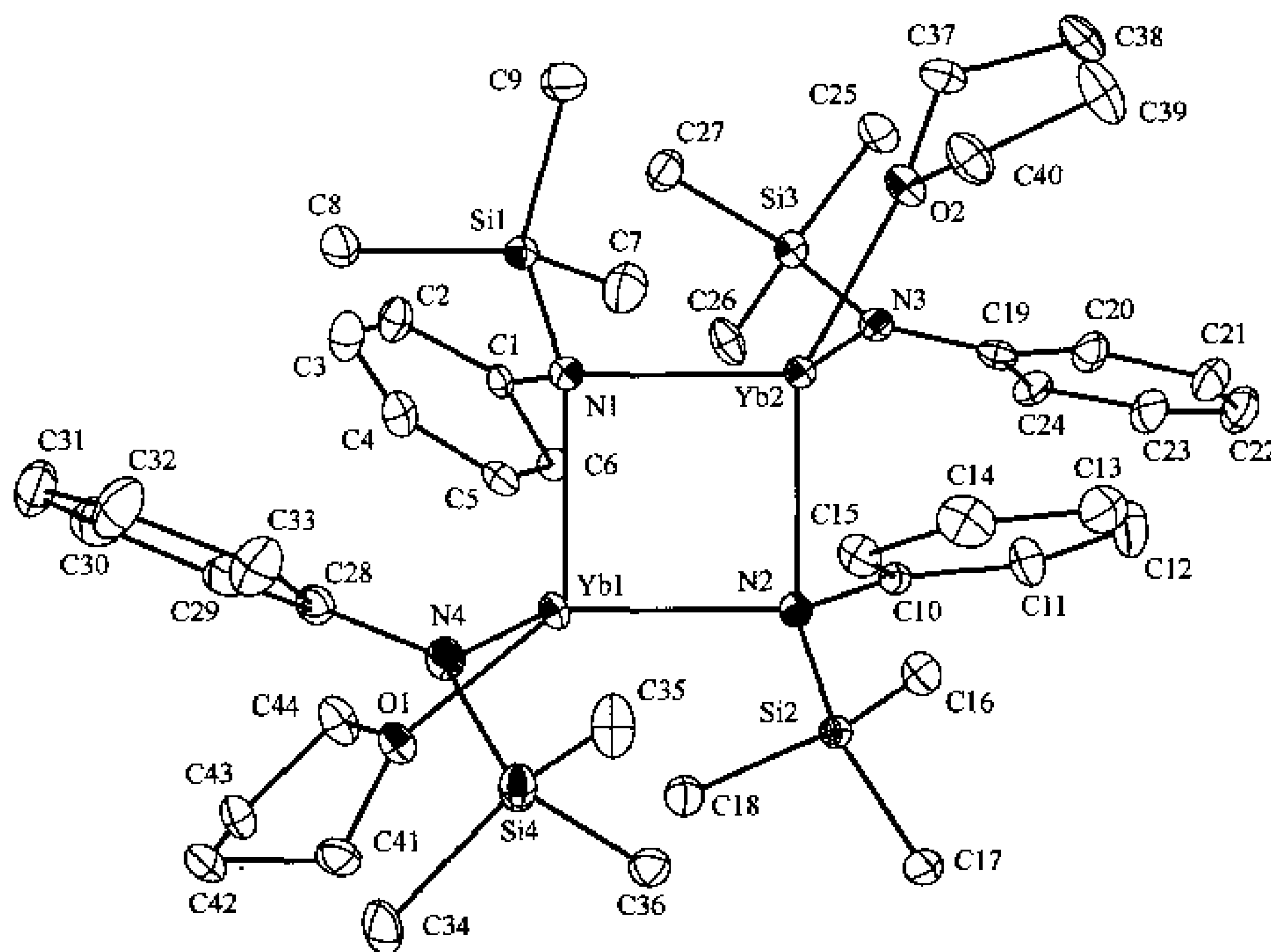


图 3-20　配合物(**3-66**)的晶体结构

$Yb(NPh_2)_2$与18冠-6反应可得到冠醚配位的二价稀土金属胺化物(**3-69**)(晶体结构见图3-21)[123]。

Sm或者Yb在$HgPh_2$或$Hg(C_6F_5)_2$存在下与含氮化合物反应是另一条合成均配型二价稀土金属胺化物的简便方法。如在$HgPh_2$存在下，Sm或者Yb与$HN(SiMe_3)R$反应，当$R=SiMe_3$时，可高产率合成二(三甲基硅基)氨基稀土金属(Ⅱ)化合物，R为$2,6\text{-}{}^iPr_2C_6H_3$时也可得到预期产物［式(3-15)］[124]。



$$Ln+HgPh_2+2HN(SiMe_3)R\longrightarrow Ln[N(SiMe_3)R]_2+Hg+2PhH \quad (3\text{-}15)$$

然而，当芳基为醚官能化的苯基时，则此反应得到的是三价配合物{Yb[N(2-

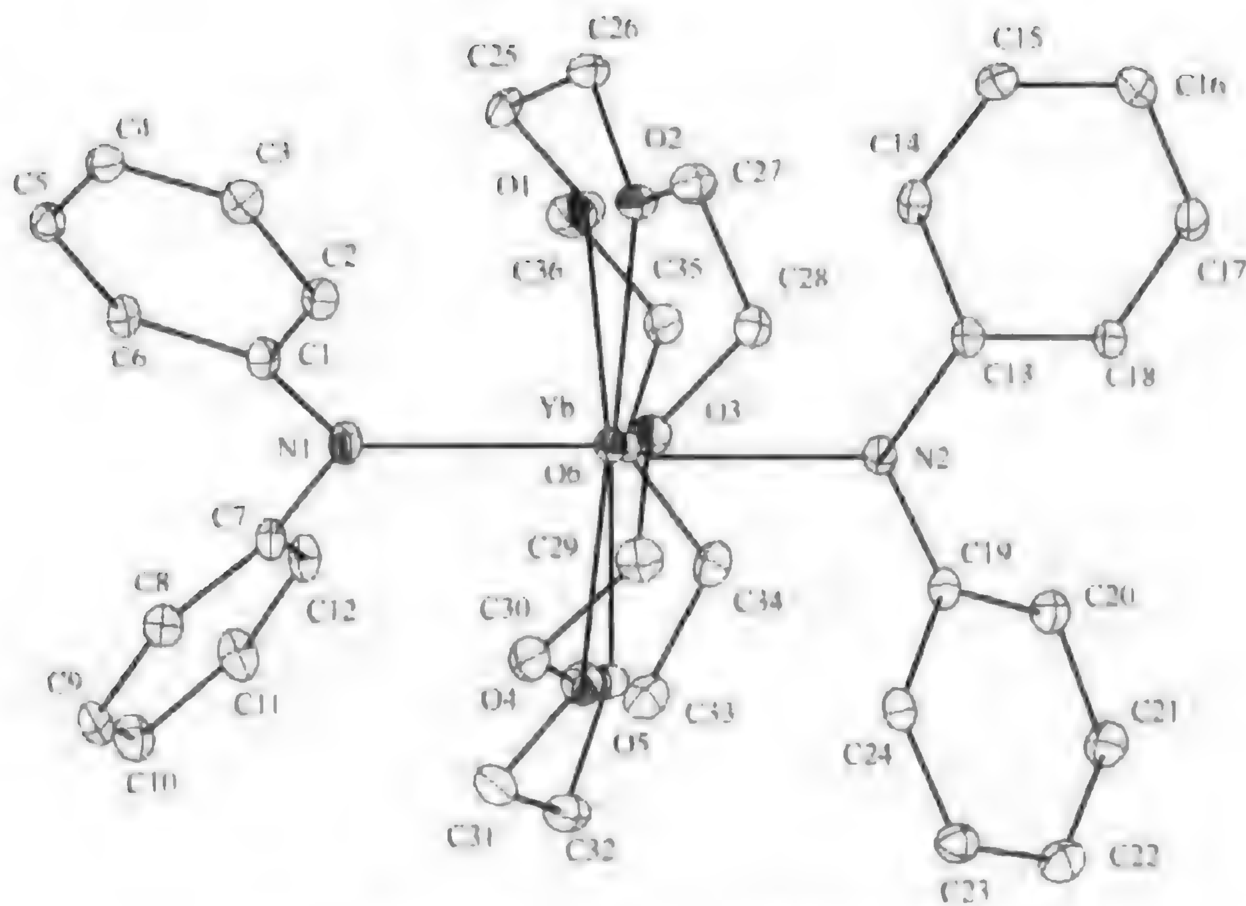
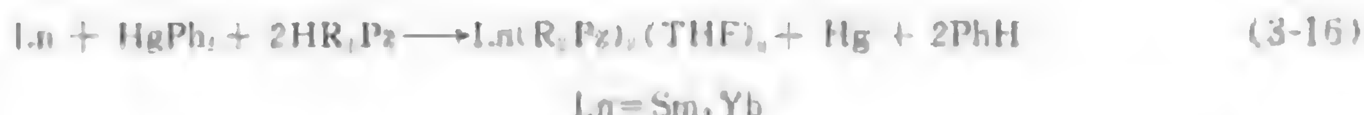


图 3-21　配合物(3-69)的晶体结构

$MeOC_6H_4)(SiMe_3)]_2(OMe)\}_2$ 或 $\{Yb[N(2\text{-}PhOC_6H_4)(SiMe_3)]_2(OPh)(THF)\}$，这是由于原位生成的二价稀土金属胺化物立即与配体发生氧化还原反应所致[125]。

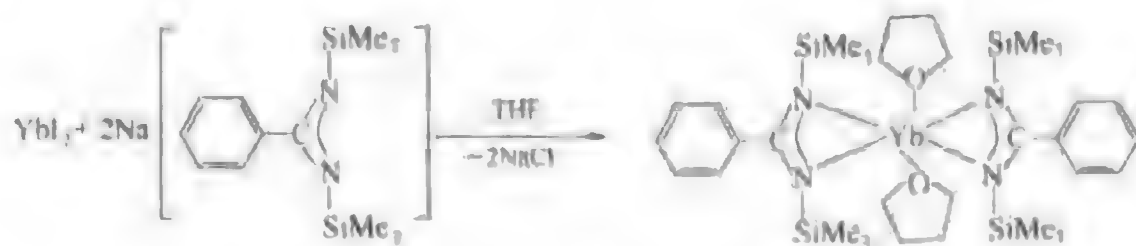
Sm、Yb 在 $Hg(C_6F_5)_2$ 存在下与二取代吡唑(R_2PzH)反应，只能得到三价稀土金属配合物。只有在 $HgPh_2$ 存在下反应才可以生成二价吡唑基稀土金属配合物 $Ln(R_2Pz)_2$[126,127][式(3-16)]。二价吡唑基稀土金属配合物也可以通过稀土金属与 $Tl(R_2Pz)$ 的交换反应合成[128]。



$$Ln + HgPh_2 + 2HR_2Pz \longrightarrow Ln(R_2Pz)_2(THF)_n + Hg + 2PhH \qquad (3\text{-}16)$$

$$Ln = Sm, Yb$$

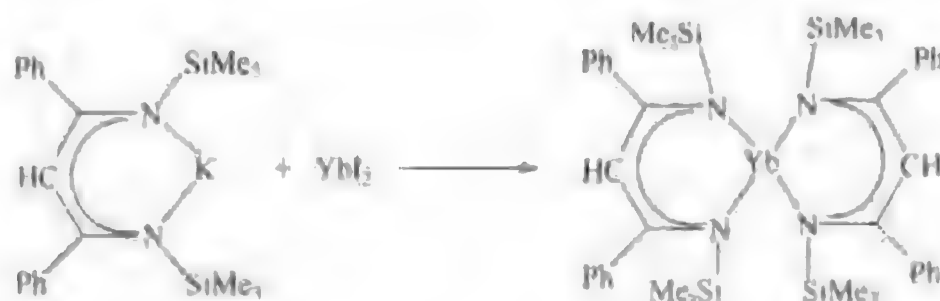
YbI_2 与 $[PhC(NSiMe_3)_2]Na$ 以 1∶2 摩尔比反应，得到了第一个经结构鉴定的均配型二价脒基稀土金属配合物 $[PhC(NSiMe_3)_2]_2Yb(THF)_2$（图式 3-20）。配体的空间位阻对所得配合物的结构有很大的影响，如果用空间位阻比较大的 $[PhPhC(NSiMe_3)_2]^-$ 作为辅助配体，所得产物是一个非溶剂化的四配位的二价配合物 $[PhPhC(NSiMe_3)_2]_2Yb$。这些二价稀土金属配合物显示很高的反应活性，很容易断裂 S—S、Se—Se 或者 Te—Te 键，生成相应的三价稀土金属配合物[129]。



图式 3-20　均配型二价脒基稀土金属配合物的合成

Lappert 等曾经报道用含三甲基硅基的双烯酮亚氨基钾与 YbI_2 反应，可以合成均配型的二价双烯酮亚氨基镱，但没有报道其晶体结构（图式 3-21）[130]。最近，他们又报道用双烯酮亚氨基锂与 $YbCl_3$ 反应，然后用金属锂还原，可以制备二价双烯酮亚氨基镱配合物(3-

70)[式(3-17)]，晶体结构测定表明在这些二价配合物中双烯酮亚氨基是一个二价阴离子(晶体结构见图 3-22)[131]。



图式 3-21　均配型二价双烯酮亚氨基镱的合成

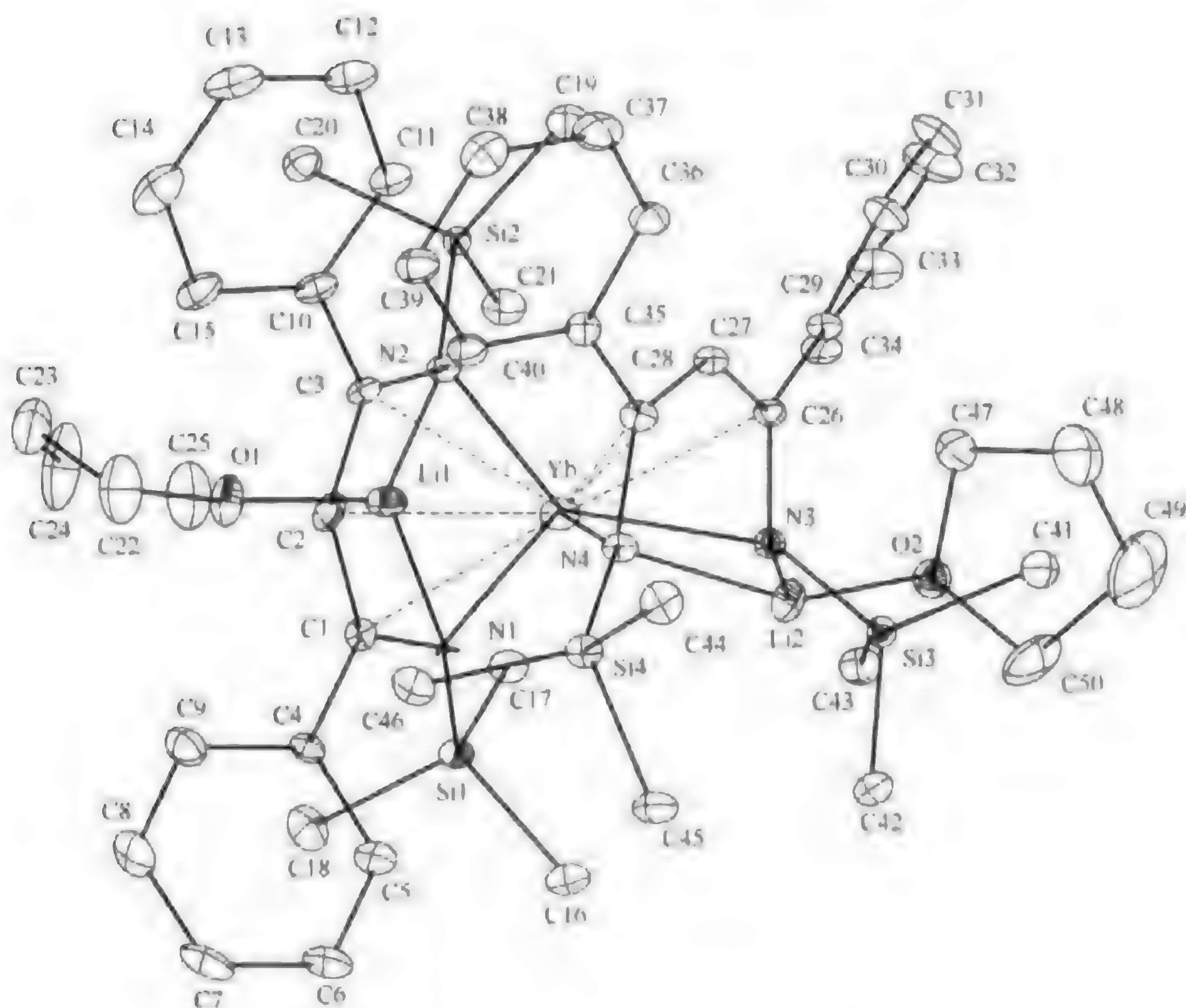
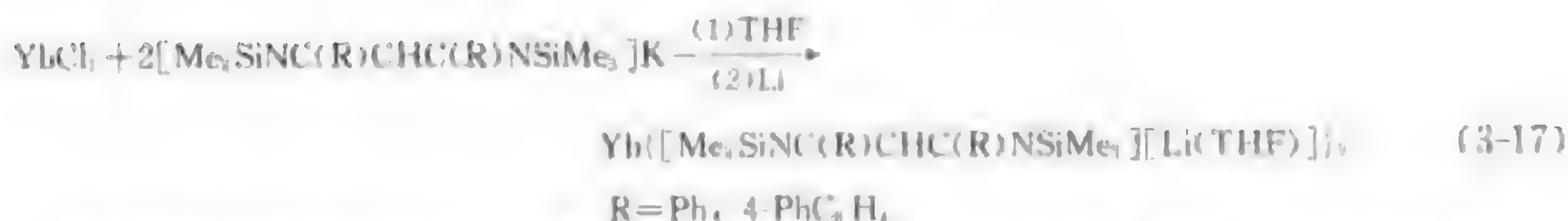


图 3-22　配合物(**3-70**)的晶体结构



$$YbCl_3 + 2[Me_3SiNC(R)CHC(R)NSiMe_3]K \xrightarrow[(2)Li]{(1)THF}$$

$$Yb\{[Me_3SiNC(R)CHC(R)NSiMe_3][Li(THF)]\}_2 \qquad (3\text{-}17)$$

$$R = Ph，4\text{-}PhC_6H_4$$

二苯基甲基桥联二吡咯锂或者钠盐与 $SmCl_3$ 在 THF 中反应，原位经金属锂或者钠还原，可以得到混合价态的阴离子型八核簇合物 $\{[Ph_2C(C_4H_3N)_2Sm]_8(LiCl_4)\}^-[Li_2Cl(THF)_5]^+[Li(THF)_4]^-$(**3-71**)或者 $\{[Ph_2C(C_4H_3N)_2Sm]_8(NaCl_4)\}^-[Na(THF)_6]^+$(**3-72**)。$SmI_2$ 与 1,1-(甲基苯基)甲基桥联的双吡咯基钾盐反应，可得到阴离子型簇合物 $[\{[MePhC(C_4H_3N)_2]Sm\}_5(\mu\text{-}I)][K(THF)_6]$(**3-73**)，它是由五个 $\{[MePhC(C_4H_3N)_2]Sm\}$ 和 I^- 组成的阴离子及 K^+ 阳离子组成。如果将 1,1-环己基桥联双吡咯基钐氯化物在

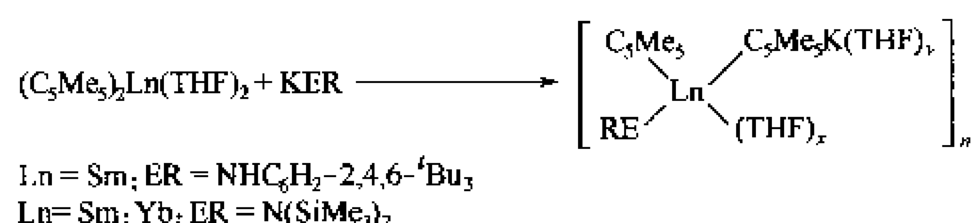
氩气保护下用钠还原，则得到中心含氧的具二价与三价混合价态的 Sm 簇合物 $\{[Cy(C_4H_3N)_2]Sm\}_4(\mu\text{-}O)$ (**3-74**)[133]。以$[(Me_3Si)_2N]_2Sm(THF)_2$ 与等摩尔的 1,1-(二苯基)甲基桥联二吡咯或者 1,1-环己基桥联二吡咯反应，可分别得到六核$[\{[Ph_2C(C_4H_3N)_2]Sm\}_6(THF)_3]$ (**3-75**) 或者八核$[\{[1,1\text{-}C_6H_{10}(C_4H_3N)_2]Sm\}_8(THF)_4]$ (**3-76**) 的二价钐配合物[134]。在 N_2 存在下，二苯基甲基桥联二吡咯与 NaH 反应，然后加入 $SmCl_3$，接着用金属钠还原，可以得到阴离子型的含氢的二价钐簇合物$\{Na(THF)_6\}\{([Ph_2C(C_4H_3N)_2]Sm)_4(H)(THF)_2\}$ (**3-77**)。如果用 1,1-环己基桥联双吡咯同样条件下进行反应，则生成有 N_2 配位的四核二价钐簇合物$\{[(CH_2)_5C(C_4H_3N)_2]Sm\}_4(\mu\text{-}N_2)[Na(THF)]_2\cdot 2THF$ (**3-78**)[135]。二苯基甲基桥联二吡咯锂与 $YbCl_3$ 反应，经 Li 还原，得到具有混合价态的八核 Yb 簇合物 $[\{[Ph_2C(C_4H_3N)_2]Yb\}_8(\mu_3\text{-}Cl)_2]\{Li(THF)_4\}_2$ (**3-79**)。如果用钠盐进行同样的反应，则得到单分子的二价配合物$\{[Ph_2C(C_4H_3N)_2]Na(THF)_2\}_2Yb$ (**3-80**)[136]。而 YbI_2 与原位生成的二苯基甲基桥联二吡咯钾反应，可以得到中性的八核二价 Yb 配合物 $\{[Ph_2C(C_4H_3N)_2]Yb\}_8$ (**3-81**)[32]。

以杯四吡咯基为辅助配体也可以合成二价稀土金属配合物[120,121,137]。$SmCl_3$ 与环己基连接的杯四吡咯四锂盐在 THF 中反应，然后经锂还原，生成二价配合物 $\{[\text{-}(CH_2)_5\text{-}]_4\text{-calix-tetrapyrrole}\}(THF)Sm\{Li_2[Li(THF)](\mu_3\text{-}OCH{=}CH_2)\}$ (**3-82**)。类似的二价杯四吡咯基稀土金属配合物也可以通过三价配合物受热分解的方法合成。如$(Et_8\text{-calix-pyrrole})(CH{=}CH_2)Sm(\mu_3\text{-}Cl)[Li(THF)]_2[Li(THF)_2]$受热分解，生成相应的二价钐配合物$(Et_8\text{-calix-pyrrole})(THF)Sm(\mu_3\text{-}Cl)[Li(THF)]_2[Li(THF)_2]$ (**3-83**)，同时放出乙烯气体。

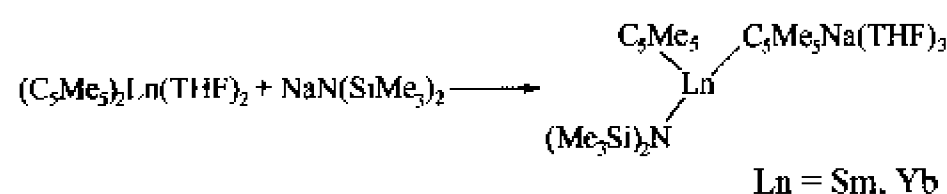
3.3.2 混配型二价稀土金属有机胺化物的合成

3.3.2.1 二价环戊二烯基稀土金属有机胺化物的合成

$(C_5Me_5)_2Ln(THF)_2$ 与氨基钾反应可得到相应的含 C_5Me_5K 的稀土金属有机胺化物。这类配合物具有聚合物结构，与 C_5Me_5Na 反应则得到单分子配合物（图式 3-22，图式 3-23)[138]。



图式 3-22 含 C_5Me_5K 的稀土金属有机胺化物的合成



图式 3-23 单分子配合物的生成

以$[(C_5Me_5)Yb(THF)_2(\mu\text{-}I)]_2$ 作为起始原料与 $K[N(SiMe_3)_2]$反应，可以 79%的收率得到二价 Yb 胺化物$(C_5Me_5)Yb[N(SiMe_3)_2](THF)_2$ (**3-84**) [式(3-18)]，其晶体结构见图 3-23[139]。



$$[(C_5Me_5)Yb(THF)_2(\mu\text{-}I)]_2 + 2K[N(SiMe_3)_2] \longrightarrow 2(C_5Me_5)Yb[N(SiMe_3)_2](THF)_2 \quad (3\text{-}18)$$

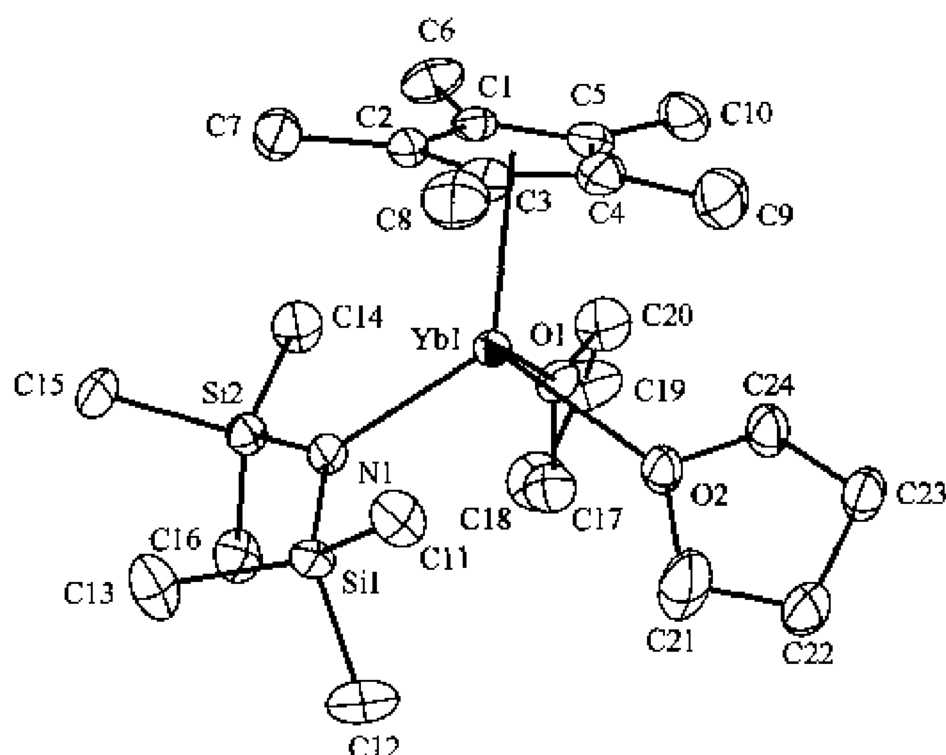
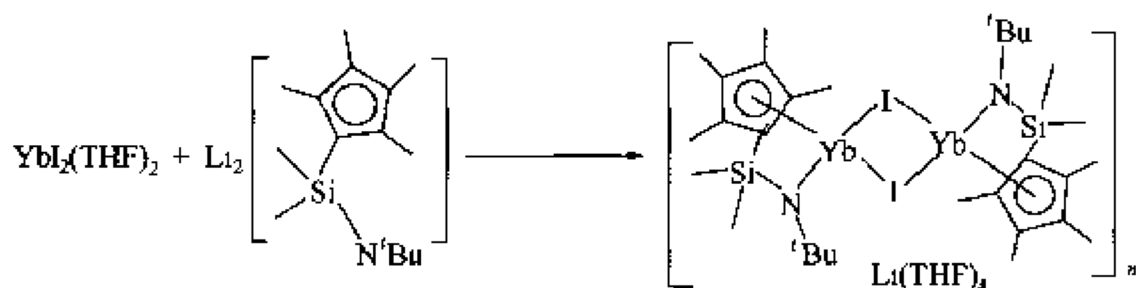
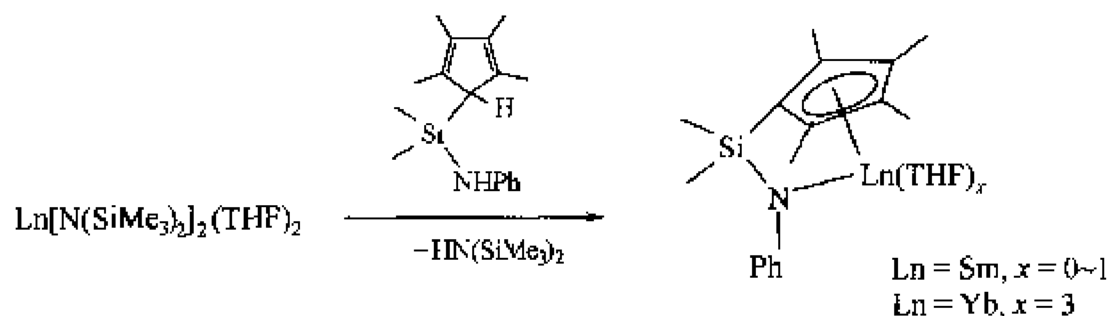


图 3-23　配合物(**3-84**)的晶体结构

硅桥联茂基氨基双锂盐与 SmI_2 反应，分离得到的产物似乎是三价钐的配合物（该反应溶液变黄色，而黄色是三价钐的特征颜色）；与 YbI_2 反应则可得到含 LiI 配位的二价镱配合物（图式 3-24）[140,141]。用 $Ln[N(SiMe_3)_2]_2$（Ln＝Sm，Yb）与中性的侧链带氨基的环戊二烯进行交换反应，当 N 上的取代基为 ^tBu 时，只有环戊二烯发生了交换反应；只有当 N 上取代基为苯基时才可得到预期的茂基稀土金属胺化物（图式 3-25）[141]。其中，中心金属为 Yb 的配合物在甲苯中处理，可脱去部分 THF，形成具有双分子结构的配合物[141]。



图式 3-24　二价镱配合物的合成



图式 3-25　茂基稀土金属胺化物的合成

3.3.2.2　环辛四烯基二价稀土金属有机胺化物的合成

$[(Me_3Si)_2N]Na$ 与 $SmI_2(THF)_2$ 及 $K_2C_8H_8$ 反应，可高产率（>80%）地合成具有"反夹心"结构的深蓝绿色配合物 $(\mu\text{-}C_8H_8)[\{(Me_3Si)_2N\}Sm(THF)_2]_2$（**3-85**）[式(3-19)]。在此反应中可能是原位形成的中间体 $[\{(Me_3Si)_2N\}Sm(THF)_2(\mu\text{-}I)]_2$ 进一步与 $K_2C_8H_8$ 反应，生成最终产物。晶体结构测定表明一个 $C_8H_8^{2-}$ 平面被夹在两个 $[\{(Me_3Si)_2N\}Sm(THF)_2]^+$ 阳离子中间（图 3-24）[139]。

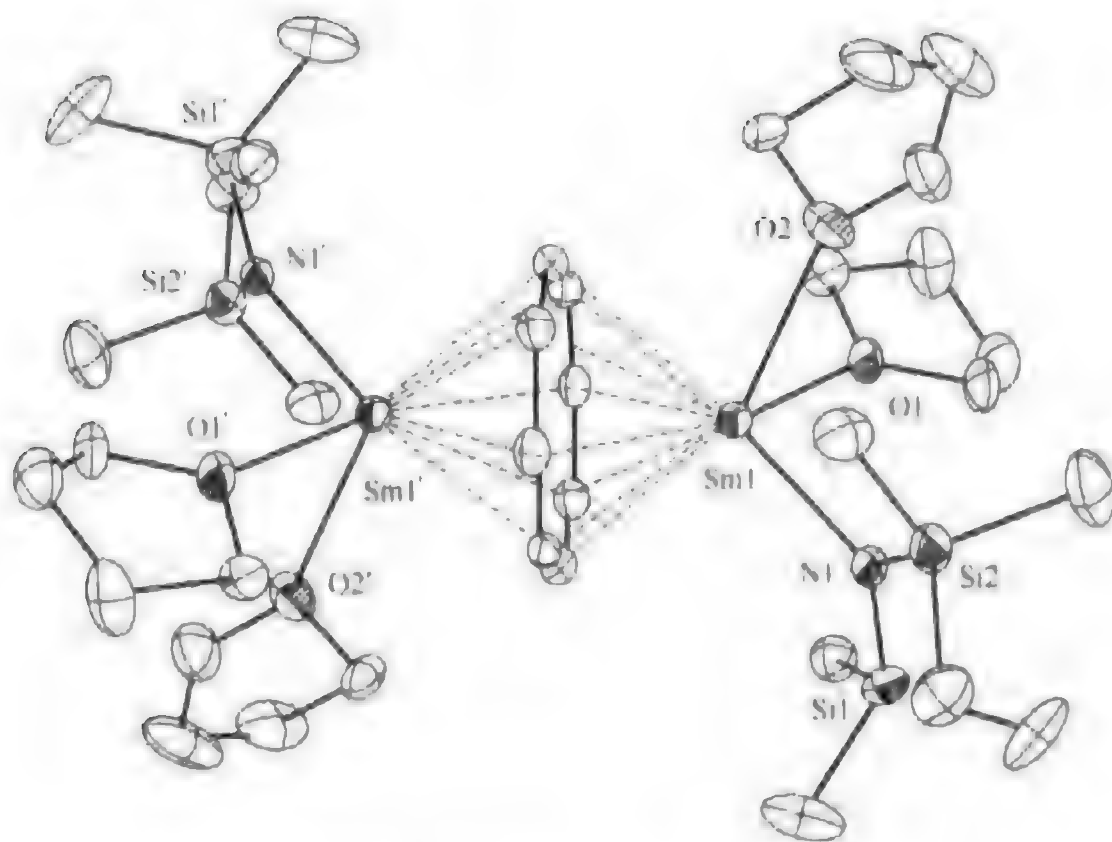
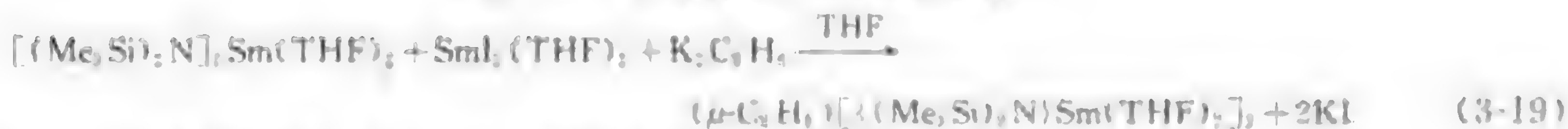


图 3-24 配合物(**3-85**)的晶体结构



$$[(Me_3Si)_2N]_2Sm(THF)_2 + SmI_2(THF)_2 + K_2C_8H_8 \xrightarrow{THF} (\mu\text{-}C_8H_8)[\{(Me_3Si)_2N\}Sm(THF)_2]_2 + 2KI \quad (3\text{-}19)$$

3.3.2.3 双烯酮亚氨基二价稀土金属配合物的合成及结构

用碱金属还原三价稀土金属卤化物是合成二价稀土金属配合物的一种方便方法。具有较大空间位阻的双烯酮亚氨基是合成混配型稀土金属配合物的一种理想配体。如以2,4-二(2,6-二异丙基苯氨基)-戊二烯基为辅助配体，可以高产率地合成含双烯酮亚氨基的混配型稀土金属氯化物。用钠-钾合金在四氢呋喃中还原这些混配型稀土金属氯化物，可以方便地制备混配型二价双烯酮亚氨基稀土金属配合物（图式3-26～图式3-28）配合物（**3-86**）晶体结构见图3-25[142]。



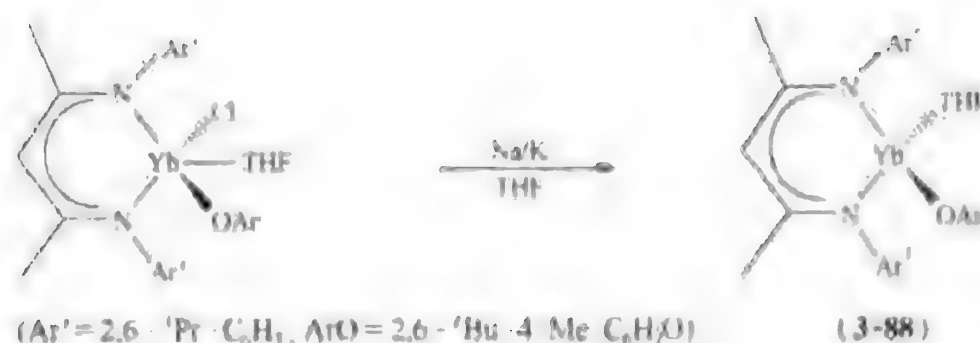
图式 3-26 配合物(**3-86**)的合成



图式 3-27 配合物(**3-87**)的合成

3.3.3 稀土金属分子氮配合物的合成与结构

过渡金属分子氮配合物通常是通过过渡金属配合物与 N_2 反应合成，尽管稀土金属的Ⅰ



($Ar'=2,6\text{-}{}^iPr\text{-}C_6H_3$, $ArO=2,6\text{-}{}^tBu\text{-}4\text{-}Me\text{-}C_6H_2O$)

图式 3-28 配合物(**3-88**)的合成

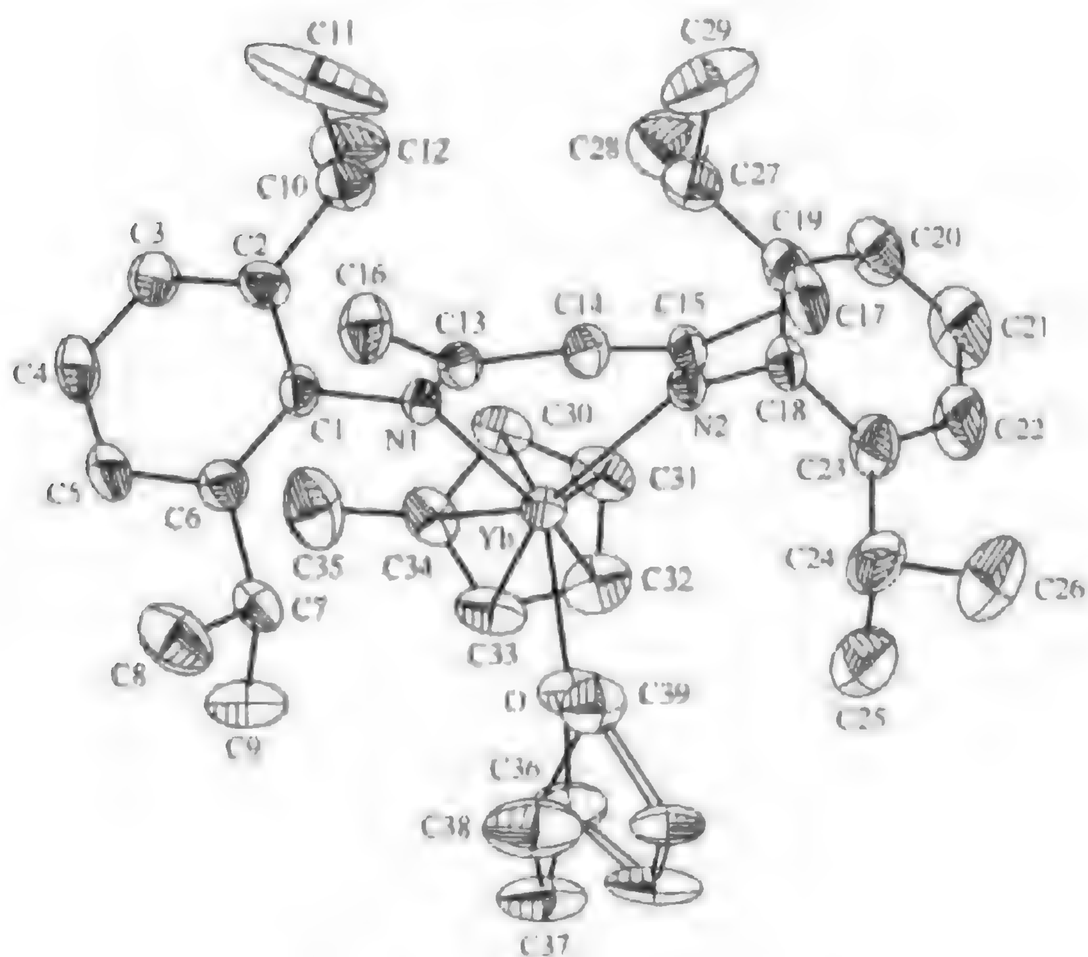
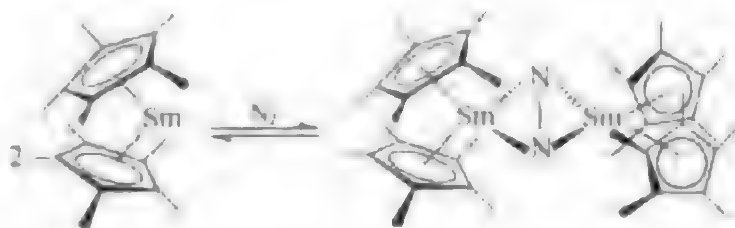


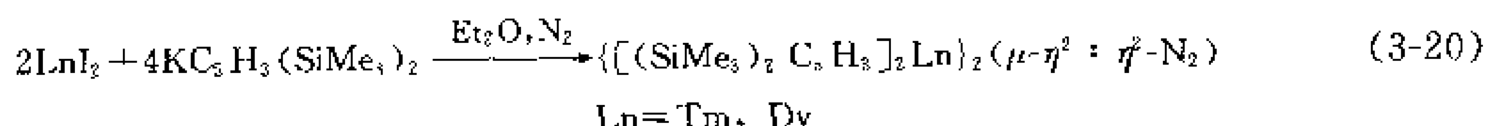
图 3-25 配合物(**3-86**)的晶体结构

轨道不适宜与 N_2 成键。但是 1988 年 Evans 首次通过 $(C_5Me_5)_2Sm$ 与 N_2 反应，还是成功地分离得到茂基稀土金属分子氮配合物 $[(C_5Me_5)_2Sm]_2N_2$ (**3-89**)，该配合物具有一个平面的 $M_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$ 的结构单元（图式 3-29）[143]。



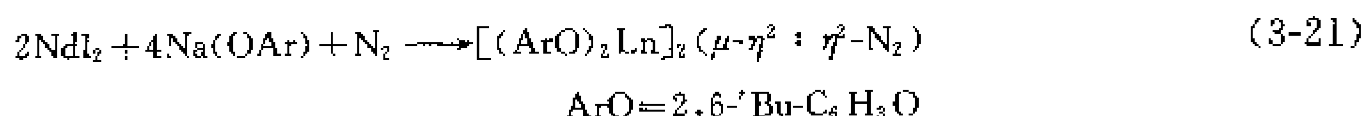
图式 3-29 茂基稀土金属分子氮配合物 (**3-89**)

最近报道利用原位形成的非常活泼的 Tm^{2+} 配合物、Dy^{2+} 配合物和 Nd^{2+} 配合物与 N_2 反应，可以高产率地得到相应的稀土金属分子氮配合物，如 $(C_5Me_5)K$ 和 TmI_2 在 N_2 存在下反应，即可生成稀土金属分子氮配合物 $[(C_5Me_5)_2Tm]_2N_2$ (**3-90**)[144]。利用二(三甲基硅基)环戊二烯基或者单齿的 2,6-二叔丁基苯氧基以及二（三甲基硅基）氨基等作为辅助配体，同样可以稳定稀土金属分子氮配合物，见式(3-20)—式(3-22)[145-146]。$[(OC_6H_3{}^tBu_2\text{-}2,6)_2Nd(THF)_2]_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$ (**3-91**) 和 $\{[(Me_3Si)_2N]_2Tm(THF)\}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$ (**3-92**) 的晶体结构分别见图 3-26 和图 3-27。



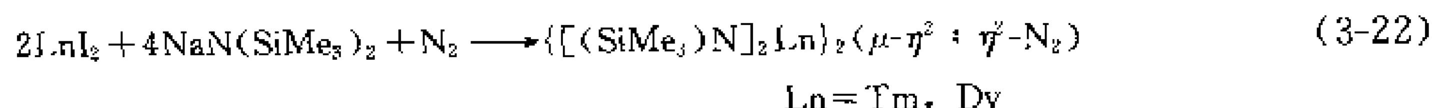
$$2LnI_2 + 4KC_5H_3(SiMe_3)_2 \xrightarrow{Et_2O, N_2} \{[(SiMe_3)_2C_5H_3]_2Ln\}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2) \quad (3\text{-}20)$$

Ln＝Tm，Dy



$$2NdI_2 + 4Na(OAr) + N_2 \longrightarrow [(ArO)_2Ln]_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2) \quad (3\text{-}21)$$

$ArO = 2,6\text{-}{}^tBu\text{-}C_6H_3O$



$$2LnI_2 + 4NaN(SiMe_3)_2 + N_2 \longrightarrow \{[(SiMe_3)N]_2Ln\}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2) \quad (3\text{-}22)$$

Ln＝Tm，Dy

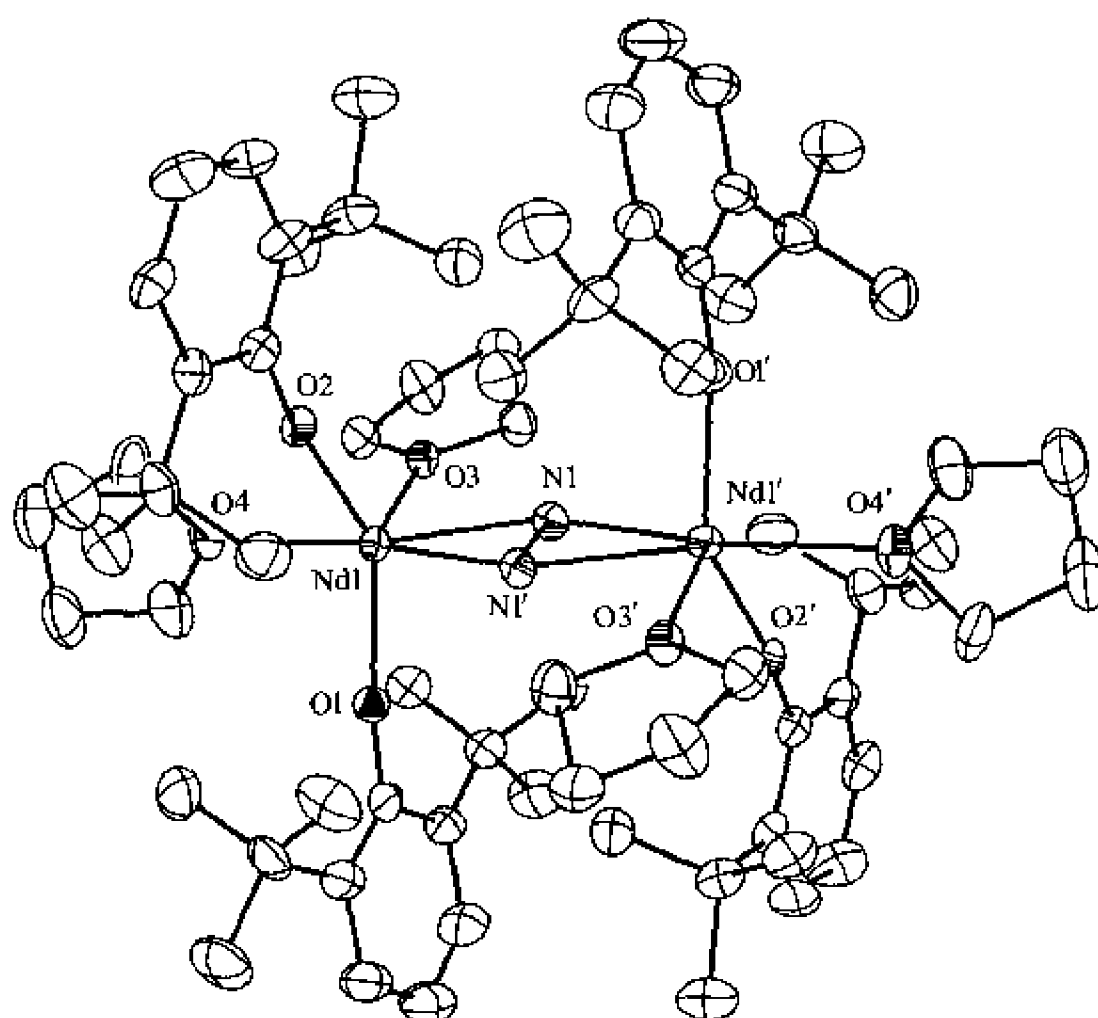


图 3-26 配合物(**3-91**)的晶体结构

稳定这类稀土金属分子氮配合物同样可以用其他多齿含氮配体如联吡咯[135,147,148]、杯四吡咯[149~151]等。如在 N_2 存在下，当 SmI_2 与二苯基甲基桥联的二吡咯钾盐反应时，可分离到联吡咯基稀土金属氮配合物$[\{\mu\text{-}Ph_2C(\eta^1:\eta^5(\eta^1:\eta^5C_4H_3N)_2)Sm\}_4(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)]$ (**3-93**)[147]。在此反应中，四个 Sm(Ⅱ)原子协同作用致使一个氮分子发生 4 电子还原，其结构见图 3-28。

以二环己基二甲基桥联的联吡咯基 Sm(Ⅱ)配合物也可以发生同样的反应，得到相似的氮配合物$\{[(CH_2)_5C(C_4H_3N)_2]Sm\}_4(THF)_2(\mu\text{-}N_2)(0.5THF)$ (**3-94**)，将该配合物与金属钠反应，可以得到另一类稀土金属氮配合物$\{[(CH_2)_5C(C_4H_3N)_2]Sm\}_4(THF)_2(\mu\text{-}N_2)[Na(THF)](2.2THF)$ (**3-95**，图 3-29)。在这二类配合物中，中心金属的价态很难确定。在后一配合物中，由于 Na 使 N_2 分子发生二电子还原反应，Sm 应该为二价。但这与测定的该配合物的磁矩相矛盾[135]。如果将其进一步与 Na 反应，则可以得到相应的具有聚合物链状结构的二价 Sm 配合物$\{[1,1\text{-}H_{10}C_6(\alpha\text{-}C_4H_3N)_2]_2Sm[Na(THF)]_2\}_n$ (**3-96**)[148]。

当 $SmCl_3(THF)_x$ 与八乙基四吡咯基 (OEPG) 锂反应时，可以得到$(OEPG)(Cl)Sm[Li_2(THF)_3]$ (**3-97**)[120]。后者在 N_2 中用 Li 还原，可发生四电子还原反应，生成相应的配合物$[(THF)_2Li(OEPG)Sm]_2(N_2Li_4)$ (**3-98**)。其结构见图 3-30 (吡咯环上的乙基被省略)[149]。

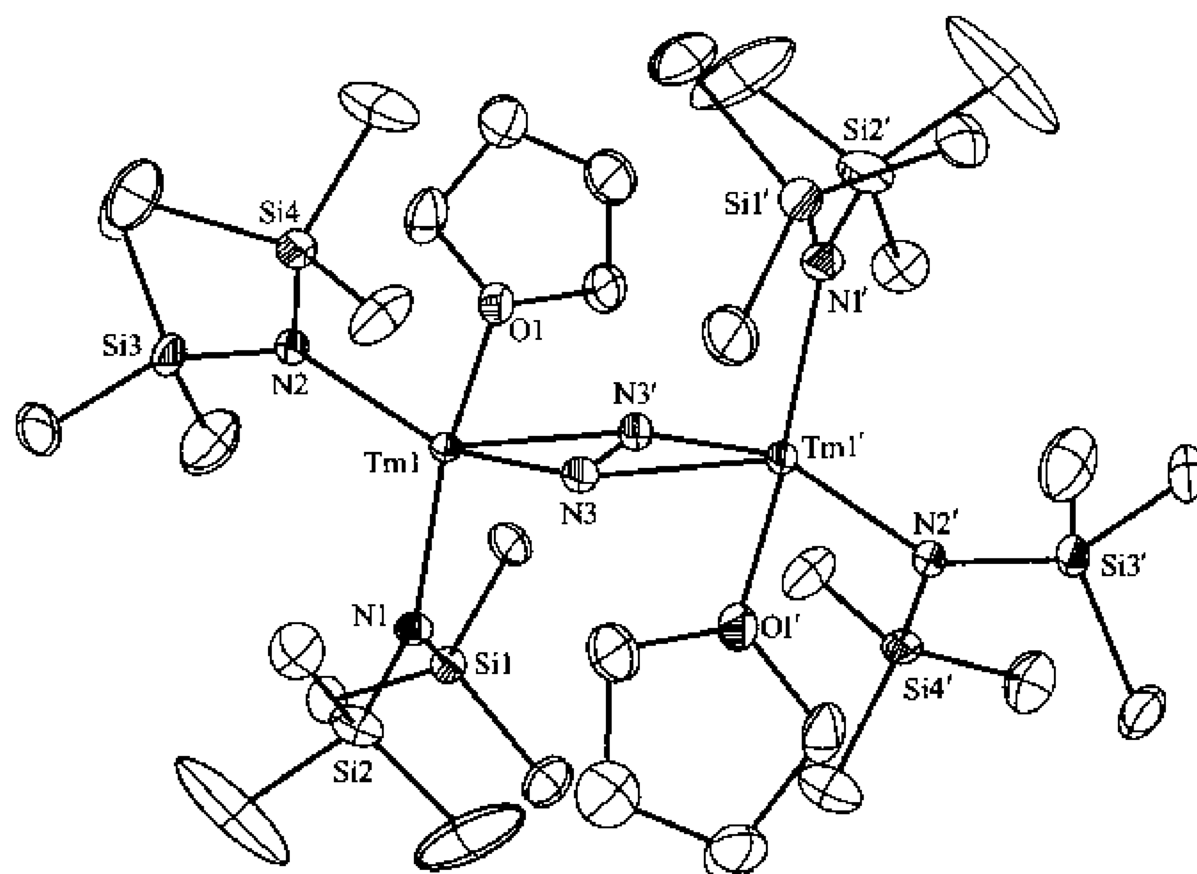


图 3-27 配合物(**3-92**)的晶体结构

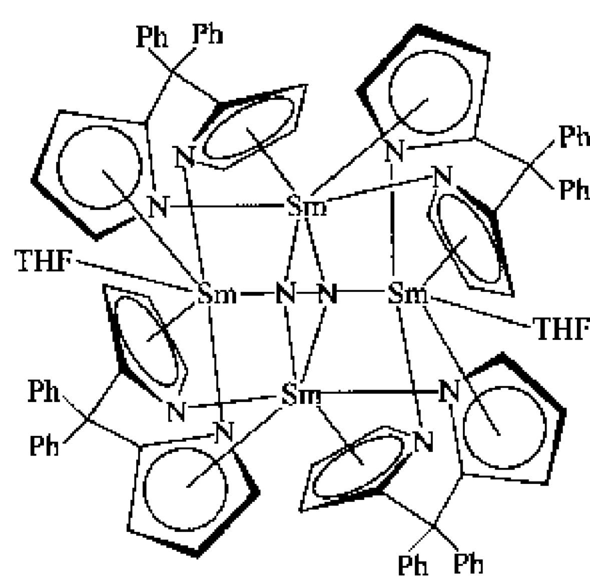


图 3-28 配合物(**3-93**)的结构

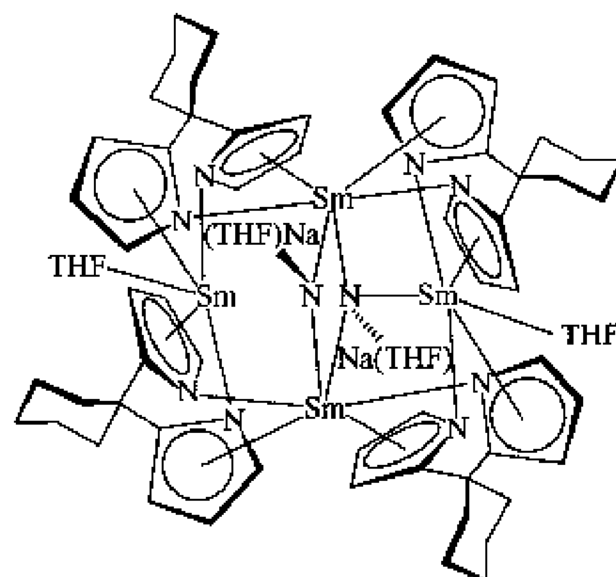


图 3-29 配合物(**3-95**)的结构

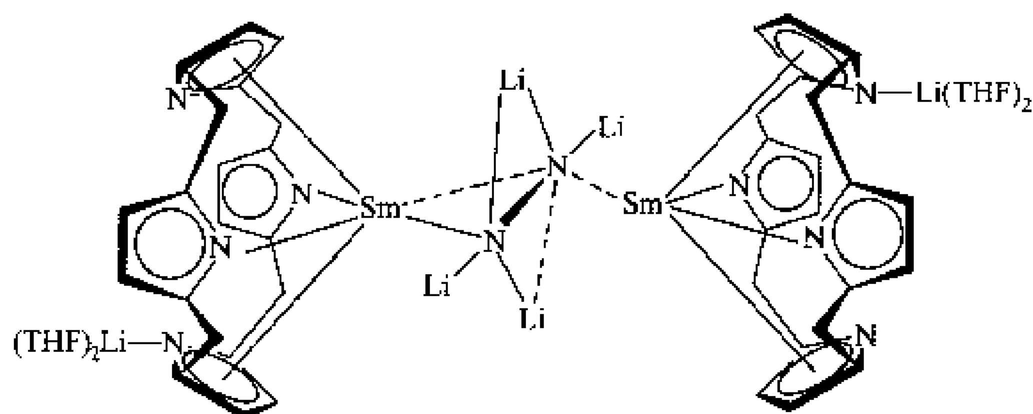
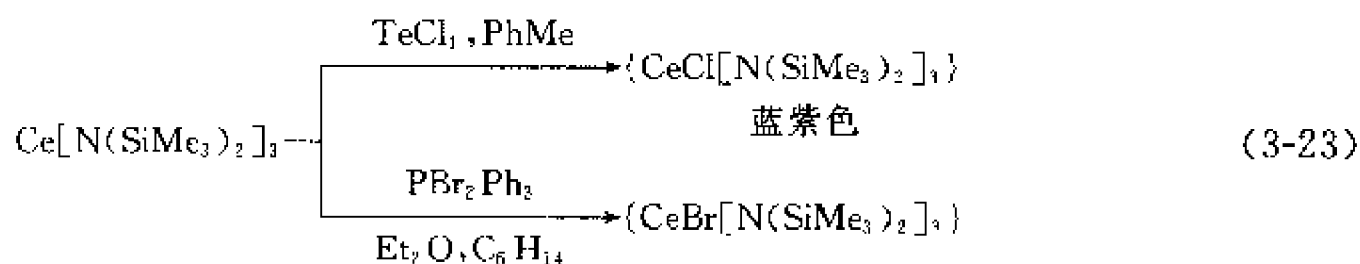


图 3-30　配合物(**3-98**)的结构

3.4　四价稀土金属有机胺化物的合成与结构

四价铈胺化物化学的发展比较慢，主要由于$Ce^{Ⅳ}$配合物很容易被还原，所以如果在普通条件下都不能稳定此类配合物。1999 年以前文献中主要报道了以卟啉和酞菁这类大环配体稳定的$Ce^{Ⅳ}$配合物的合成及结构，这方面的详细内容可参见已有的综述[61]。近年来报道将三价铈的胺化物氧化可制得相应的$Ce^{Ⅳ}$胺化物。1999 年 Scott 等首次报道用[$Ce(NN'_3)$]经I_2氧化合成了四价 Ce 胺化物[$Ce(NN'_3)I$]，$NN'_3 = N(CH_2CH_2NSiMe_2{}^tBu)_3$ (**3-99**)[152]。在同一工作中，他们发现用Br_2或Cl_2氧化，则得到混合价态的配合物[$\{Ce(NN'_3)\}_2(\mu\text{-}X)$]。但是，$Ce[N(SiMe_3)_2]_3$不能被$Cl_2$氧化[153]。

Lappert 等发现用$TeCl_4$或者PBr_2Ph_3可以将$Ce[N(SiMe_3)_2]_3$氧化成相应的四价铈胺化物(**3-100**)［式 (3-23)］[153,154]。这类胺化物在溶液中不稳定，其固态结构如图 3-31 所示，具有 Cs 对称结构。



(3-23)

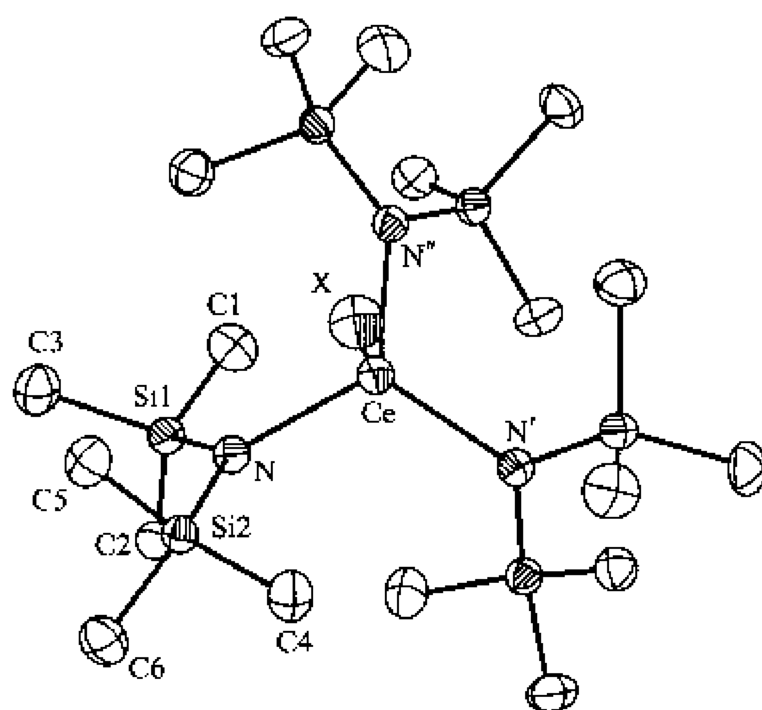
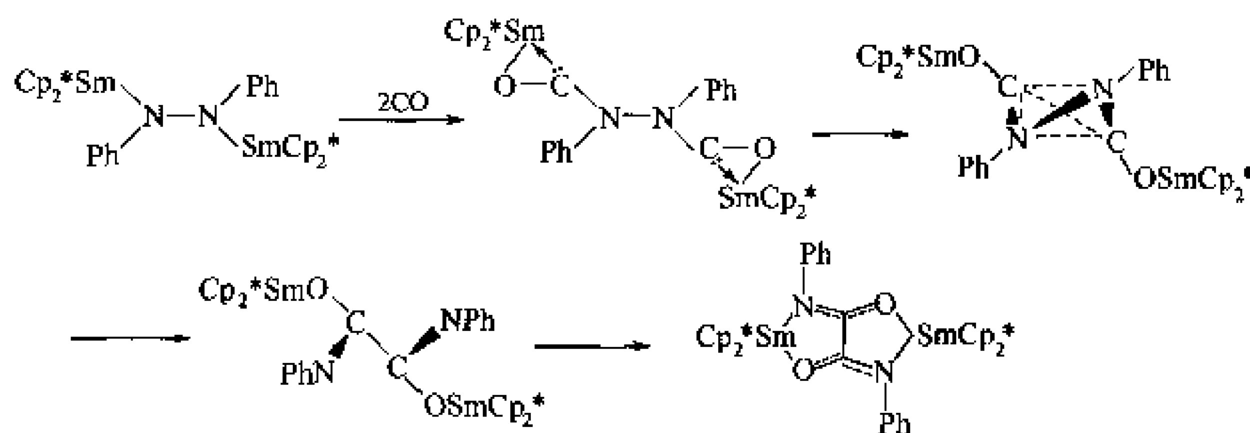


图 3-31　配合物(**3-100**)的晶体结构

3.5 稀土金属有机胺化物的反应性能

3.5.1 与小分子的化学计量反应

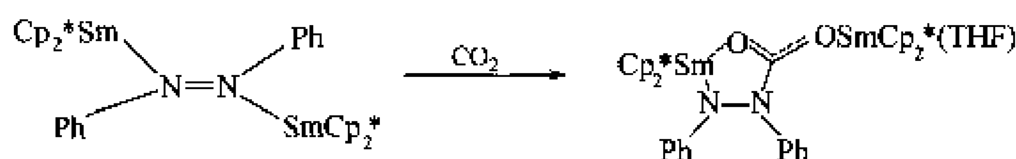
(1) 活化CO　CO可以很容易被稀土金属有机胺化物活化。当CO通入$[Cp_2^*Sm]_2(N_2Ph_2)$溶液中，经处理后，可以高产率地得到两个CO分子插入到Sm-N键的产物$[Cp_2^*Sm]_2[\mu\text{-}\eta^4(PhN)OCCO(NPh)]$ (**3-101**) (图式3-30)[155,156]。



图式3-30　配合物(**3-101**)的合成

$[Cp_2^*Sm]_2[PhNN(C_6H_4NMe_2\text{-}4)]$、$[Cp_2^*Sm]_2[N_2(C_6H_4Me\text{-}3)_2]$也可以和两个CO分子反应，得到相应的插入产物[157]。

(2) 活化CO_2　CO_2与稀土金属有机胺化物反应，可因胺化物不同，得到不同固态结构的插入产物。过量CO_2与$[Cp_2^*Sm]_2(N_2Ph_2)$反应，得到单插入产物$(Cp_2^*Sm)[PhNN(CO_2)PhSmCp_2^*(THF)]$ (**3-102**) (图式3-31)[158]。



图式3-31　配合物(**3-102**)的合成

当CO_2与$(MeC_5H_4)_2LnNR_2$反应时，则得到具双分子结构的单插入产物 (**3-103**) [式(3-24)]，其晶体结构见图3-32[159]。



$$2CH_3Cp_2LnNPh_2+2CO_2 \longrightarrow [CH_3Cp_2Ln(\mu\text{-}O_2C)NPh_2]_2 \qquad (3\text{-}24)$$

(3) 与异硫氰酸苯酯的反应　异硫氰酸苯酯与CO_2属等电子同系物。它与$(MeC_5H_4)_2YNPh_2$反应，得到相应的化合物$\{(MeC_5H_4)_2Y[\mu\text{-}\eta^2\text{-}SC(NPh_2)NPh]\}_2$ (**3-104**) [式(3-25)]。在此反应中，通过PhNCS向Ln-N键的插入，形成了一个新配体SC(NPh₂)NPh，后者作为四电子配体与中心金属配位，其分子结构见图3-33[160]。



$$2(MeC_5H_4)_2YNPh_2(THF)+2PhNCS \longrightarrow \{(MeC_5H_4)_2Y[\mu\text{-}\eta^2\text{-}SC(NPh_2)NPh]\}_2 \qquad (3\text{-}25)$$

(4) 与CS_2的反应　与茂基稀土金属烷基化合物的反应性能相似[161]，茂基稀土金属胺化物也可以与CS_2反应，得到相应的插入产物，见式(3-26)，式(3-27)。当$(MeC_5H_4)_2LnNPh_2(THF)$与CS_2反应时，Ln为Yb，则生成单分子配合物 (**3-105**，图3-34)；而Ln为Y时，分离得到具双分子结构的产物 (**3-106**，图3-35)[160]。



$$2(MeC_5H_4)_2YNPh_2(THF)+2CS_2 \longrightarrow [(MeC_5H_4)_2Y(\mu\text{-}CS_2)NPh_2]_2 \qquad (3\text{-}26)$$



$$(MeC_5H_4)_2YbNPh_2(THF)+CS_2 \longrightarrow (MeC_5H_4)_2Yb(\eta^2\text{-}CS_2)NPh_2 \qquad (3\text{-}27)$$

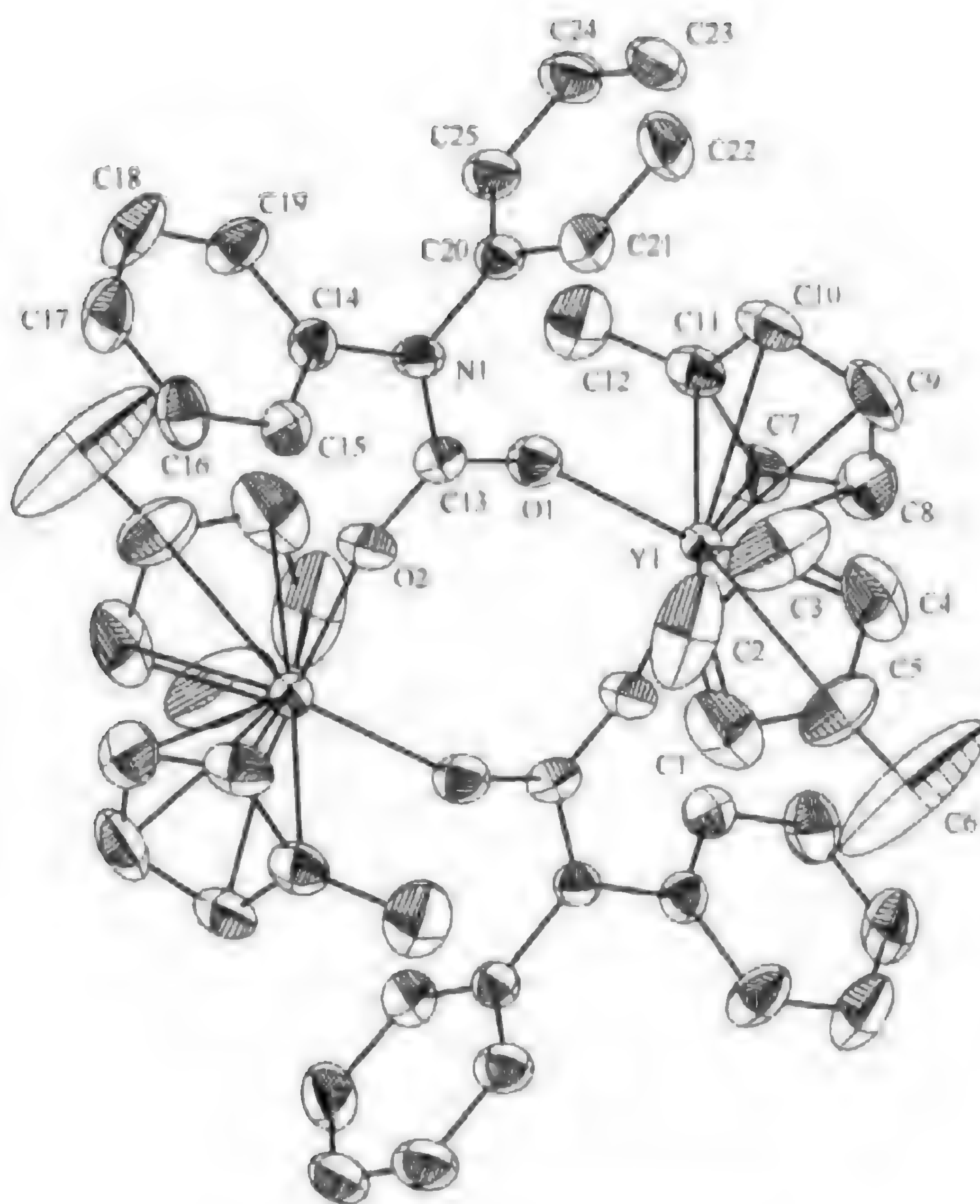


图 3-32　配合物(**3-103**)的晶体结构

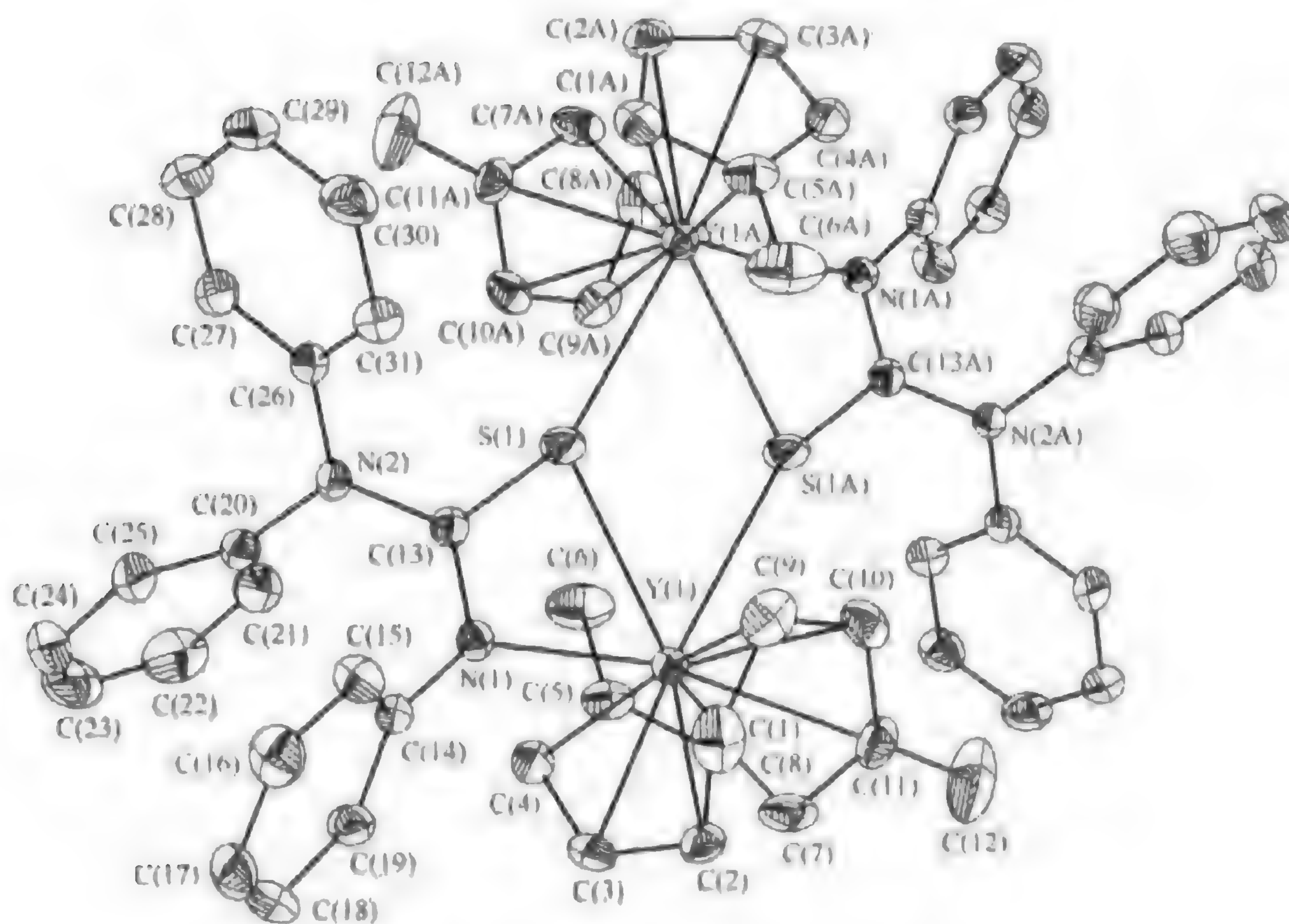


图 3-33　配合物(**3-104**)的晶体结构

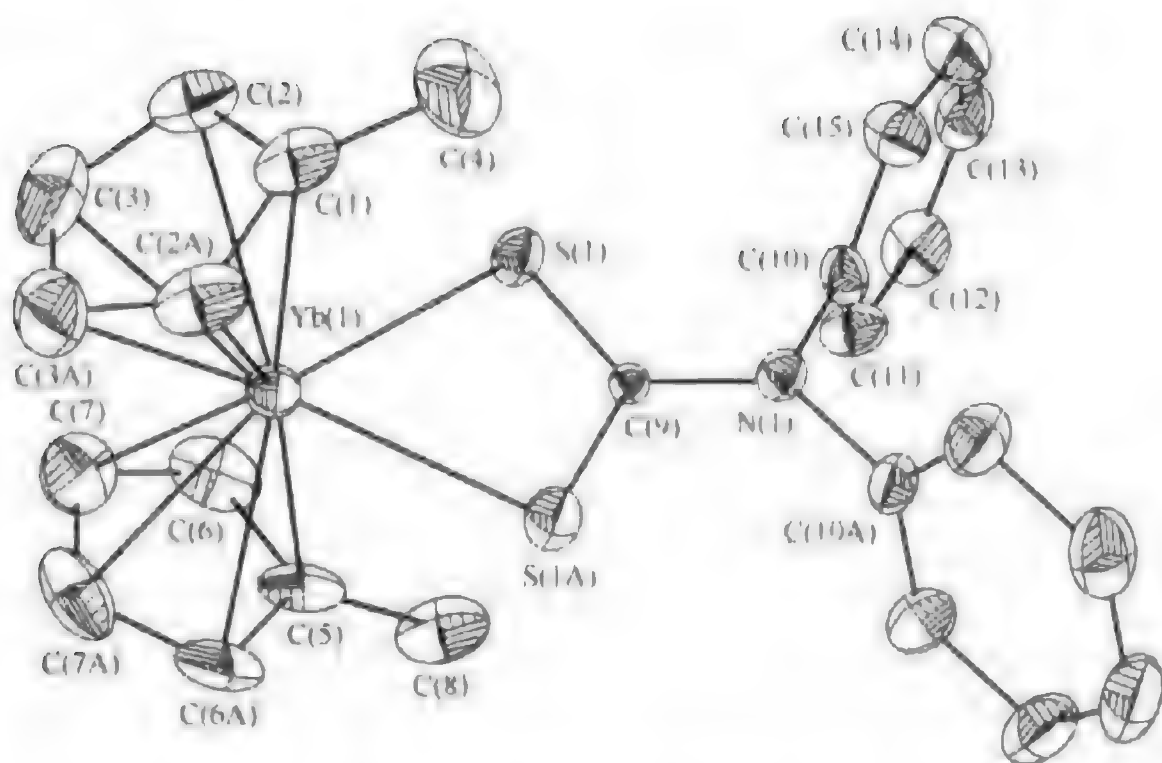


图 3-34　配合物(3-105)的晶体结构

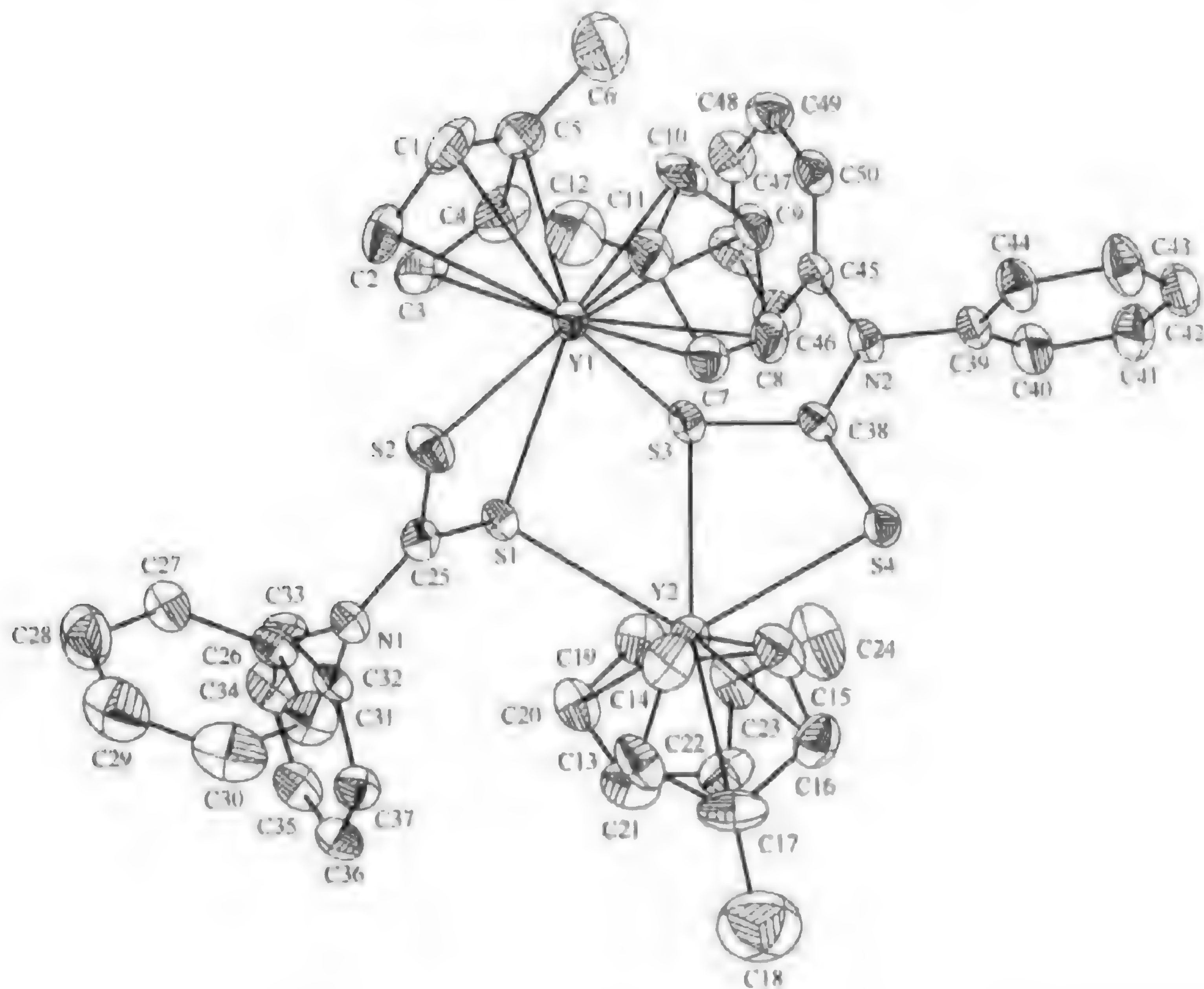
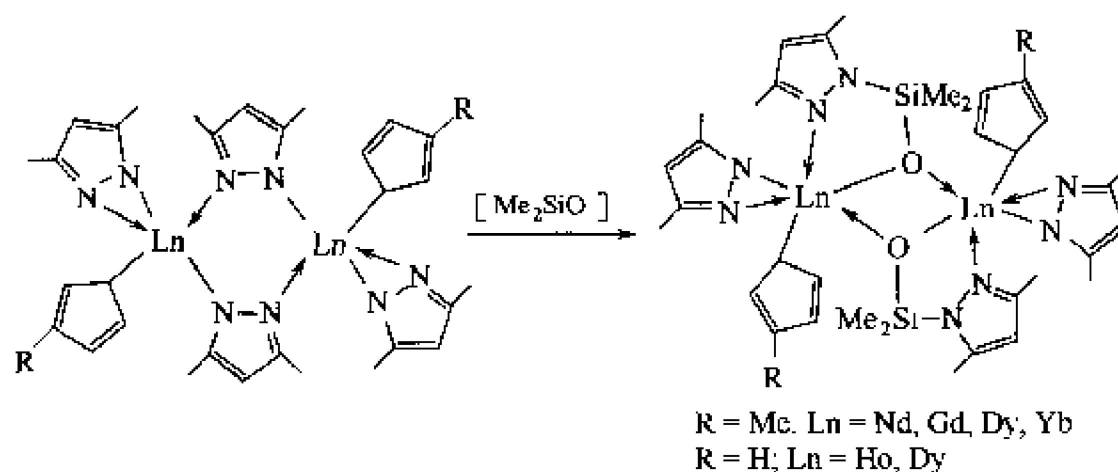
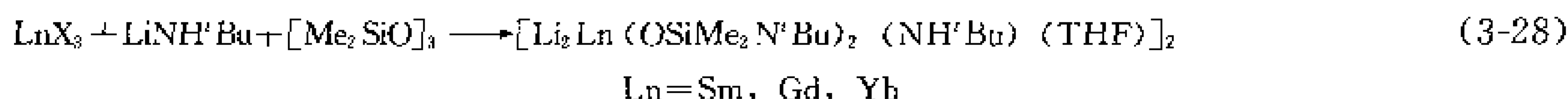


图 3-35　配合物(3-106)的晶体结构

(5) 与 Me_2SiO 的反应　稀土金属有机胺化物可以与 Me_2SiO 反应，得到相应的插入产物。如环戊二烯基双吡唑基稀土金属配合物与 Me_2SiO 反应，得到如图式 3-32 所示的产物[165~166]。当 LnX_3 与 $LiNH^tBu$ 和 Me_2SiO 一锅煮反应，可以得到两个 Me_2SiO 插入的产物[式(3-28)][167]。



图式 3-32　环戊二烯基双吡唑基稀土金属配合物与 Me_2SiO 反应



$$LnX_3+LiNH^tBu+[Me_2SiO]_3 \longrightarrow [Li_2Ln(OSiMe_2N^tBu)_2(NH^tBu)(THF)]_2 \quad (3\text{-}28)$$

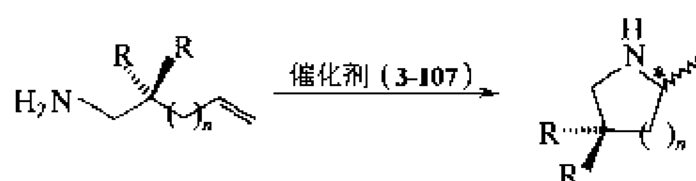
Ln＝Sm，Gd，Yb

（6）与腈的反应　稀土金属有机胺化物可以活化腈分子，当 $Cp_2^*ScNHNMe_2$ 与乙腈反应，可得到 $Cp_2^*ScNHC(Me)NMe_2$[168]。当 $Cp_2^*ScNHCH_2{}^tBu$ 与 ^tBuCN 反应，则生成插入产物 $Cp_2^*ScN{=}C(NHCH_2{}^tBu)^tBu$[169]。

（7）与 N_2 的活化反应　二价稀土金属有机胺化物还可以活化氮分子得到相应的稀土金属氮配合物（见 3.3.3 的有关内容）。

3.5.2 稀土金属有机胺化物的催化性能

（1）催化氢胺化环化反应　茂基稀土金属氢化物或烷基化合物可有效地催化未经保护的氨基烯烃或炔烃的氢胺化环化反应[170,171]，一般认为其反应的活性中间体就是茂基稀土金属胺化物。事实上，茂基稀土金属胺化物如 $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ 和 $(C_5Me_5)_2SmN(SiMe_3)_2$ 都是这类反应的预催化剂[172,173]。特别是当使用手性配合物 $[(C_5Me_4)SiMe_2C_5H_3R^*]SmN(SiMe_3)_2$，R＝(＋)-新薄荷基，(－)-薄荷基，(＋)苯基薄荷基 **(3-107)** 为预催化剂时，可诱导不对称催化反应，生成在氮邻位含手性中心的氮杂五元环、六元环、七元环（图式 3-33）。这类反应具有很高的立体选择性，其选择性可高达 99%[174]。



图式 3-33　氢胺化环化反应

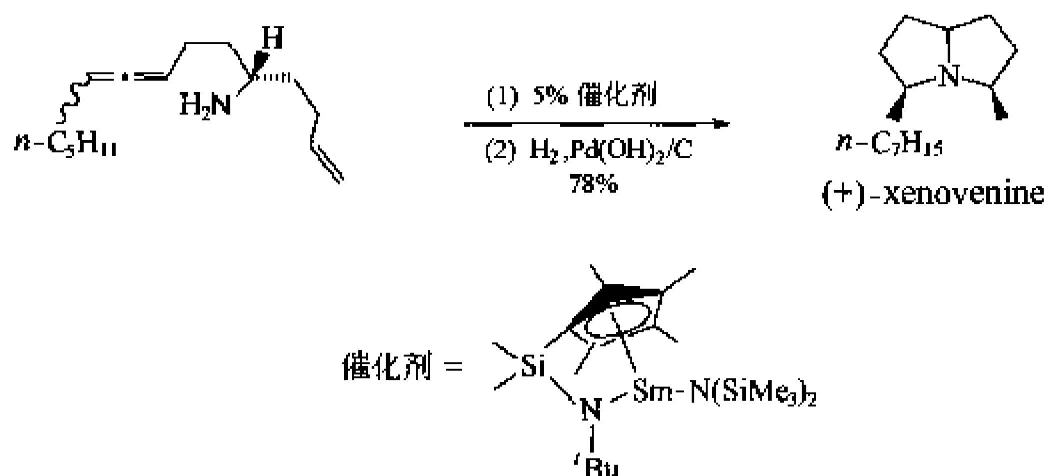
用限制几何构型的胺化物 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)SmN(SiMe_3)_2$ **(3-108)** 为预催化剂，设计特定的反应底物，使其发生双氢胺化环化反应，高产率地得到氮杂环（图式 3-34）。其活性比一般的茂基稀土金属配合物高。这可能是由于稀土金属配合物的几何构型被限制以后，反应底物更易与中心金属配位。上述反应可作为合成 pyrrolizidine alkaloid (＋)-xenoremine 的关键步骤[53,175]。

$Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ 也可以催化氨基炔烃的氢胺化环化反应，但活性比 $(C_5Me_5)_2YCH(SiMe)_2$ 的低[176]。

（2）**催化** Tishchenko 反应　Tishchenko 反应是由醛二聚生成相应酯的反应［式（3-29)］，符合绿色化学及反应原子经济性的要求，具有重要的应用价值。



$$2R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{\text{催化剂}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR \quad (3\text{-}29)$$



图式 3-34　双氢胺化环化反应

用稀土金属有机胺化物催化 Tishchenko 反应的报道不多[176~178]，其中已经发现 $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$（Ln＝Y，Sm，La）可高活性地催化脂肪醛及芳香醛的 Tishchenko 反应，其中$La[N(SiMe_3)_2]_3$ 的催化活性最高。如就苯甲醛在 21℃的反应而言，其 $N_t(h^{-1})$（TOF）分别为 63(Y)、87(La)和 80(Sm)。这些值比常用的 $Al(O\text{-}^iPr)_3$ 的活性高约一个数量级。脂肪醛的反应活性远高于芳香醛，如以环己基醛、环己烯醛、叔丁醛和异丁醛为反应底物时，在相同条件下都给出定量的酯，其 $N_t(h^{-1})$都大于 1500。以丁醛为反应原料时，相同条件下则得到高级偶联产物。如果将该反应先在－78℃下反应，然后再自然升到室温，则可得到二聚及三聚产物（Aldol-Tischenko 反应）。该配合物还可催化含各种官能团的醛，如呋喃醛、甲基呋喃醛以及吡啶醛等发生 Tischenko 反应，但产率很低。这可能是由于这类反应底物易与催化剂配位，形成稳定的五元环中间体，从而抑制了底物的进一步反应。一般认为该反应的真正活性中间体是稀土金属含氧化合物，即通过预催化剂 $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ 与醛的反应，生成含 Ln-O 的活性中间体，同时放出 $RCON(SiMe_3)_2$[176,177]。

三(3,5-二叔丁基吡唑基)镧$[La_2(^tBu_2Pz)_6]$也是一个有效的催化剂，它对脂肪醛的 Tishchenko 反应显示很高的催化活性，其活性与 $La[N(SiMe_3)_2]_3$ 的相当[178]。

(3) 催化甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合　Marks 首先报道了含手性基团的取代茂基稀土金属胺化物$[(R)\text{-(neomanthyl)}C_5H_4]_2LaN(TMS)_2$ 可催化 MMA 的规整聚合，得到全同立构的聚甲基丙烯酸甲酯，但催化活性较低[179]。笔者合成了含不同茂基、氨基以及茚基的稀土金属配合物 Cp_2LnNR_2（如 Cp ＝ MeC_5H_4，$^tBuC_5H_4$，C_5Me_5；$NR_2=N^iPr_2$，NPh_2，$C_5H_{10}N$；Ln＝Yb，Y，Er 等），并系统地考察了它们对 MMA 的催化聚合活性，结果表明只要选择合适的 π 辅助配体及氨基，则茂基稀土金属胺化物可显示很高的催化活性，如以$(MeC_5H_4)_2Ln(N^iPr_2)$为催化剂，在催化剂与单体的摩尔比为 1∶1500 时，转化率仍可高达 100％。配合物中的 π 辅助配体、氨基及中心金属都对催化活性有明显的影响（表 3-1）。

对二苯氨基稀土金属化合物而言，茂基的活性顺序为 $C_5Me_5<{}^tBuC_5H_4<MeC_5H_4$，即随着体积的增大，活性明显下降[180,181]；对二异丙氨基稀土金属化合物而言，MeC_5H_4 的活性大于茚基[73]。不同氨基的活性顺序为 $NPh_2<N^iPr_2<NC_5H_{10}$，即随着氨基体积的减少，活性相应增大[182]。中心金属对催化活性的影响规律似乎还与氨基的性质有关，如二异丙氨基稀土金属化合物的活性顺序为 Yb＜Er＜Y，与稀土金属离子半径的大小顺序相同，离子半径愈大，催化活性愈高；但以哌啶基为氨基时，活性顺序正好相反，即Y＜Er＜Yb[182]。

表 3-1 不同稀土金属有机胺化物催化 MMA 聚合的结果

催化剂	T/℃	C/%	$M_n/\times10^3$	M_w/M_n
$(MeC_5H_4)_2YbN(^iPr)_2(THF)$	40	97.1	268	2.10
$(MeC_5H_4)_2YbN(^iPr)_2(THF)$	0	99.9	431	1.79
$(MeC_5H_4)_2YbN(^iPr)_2(THF)$	-78	100	410	1.72
$(MeC_5H_4)_2YN(^iPr)_2(THF)$	0	100	148	1.31
$(C_9H_7)_2YN(^iPr)_2$	0	93.9	116	1.23
$(MeC_5H_4)_2ErN(^iPr)_2(THF)$	0	100	148	1.22
$(MeC_5H_4)_2ErNC_5H_{10}(HNC_5H_{10})$	0	98.1	263	3.27
$(MeC_5H_4)_2YNC_5H_{10}(HNC_5H_{10})$	0	94.0	220	3.74
$(^tBuC_5H_4)_2YbNC_5H_{10}(THF)$	0	61.4	(117)	—
$(^tBuC_5H_4)_2ErNC_5H_{10}(THF)$	0	96.6	188	1.47
$(MeC_5H_4)_2YbNPh_2(THF)$	0	95.0	253	1.67
$(C_5Me_5)_2YbNPh_2$	0	0	—	·
(R)-(neomenthyl)$Cp_2LaN(TMS)_2$[170]	0	36.0①	50	7.9

① 聚合时间 160h。

注：聚合条件为$[MMA]_0/[催化剂]_0=500$摩尔比；溶剂为甲苯；溶剂$/[MMA]_0=10$体积比；时间 2h。

值得注意的是，以茂基稀土金属胺化物为催化剂时，其催化活性依赖于聚合温度。在-78℃时，除$(C_5Me_5)_2YbNPh_2$外，表 3-1 中所列的稀土金属配合物都能显示很高的活性；但是，当聚合温度升到 40℃时，聚合活性即明显下降[42]。其原因可能是，在聚合反应体系中存在茂基稀土金属胺化物向 MMA 的酯基发生亲核取代反应，从而使催化剂失活[183]。

ansa-二(三甲基)硅基桥联的芴基及环戊二烯基稀土金属三甲基硅胺化物也可催化 MMA 聚合，其催化活性明显依赖于茂基体积，如茂基为四甲基环戊二烯基则催化活性很低，所得聚合物具有较高的全同含量[51]；认为主要是围绕着中心金属的配位环境过于拥挤所致。茂基为环戊二烯基时则活性明显提高，如以配合物$[Me_2Si(C_{13}H_8)(C_5H_4)]LnN(TMS)$（Ln=Dy，Er）为催化剂时，其用量为单体的 0.5%（摩尔分数）时，-78℃聚合 0.5h 和 1h，转化率分别可达 90.1%和 100%，聚合物主要是以间规含量为主，活性 Dy > Er[60]。最近笔者发现非茂配体如胍基稀土金属胺化物$[(SiMe_3)_2NC(N^iPr)_2]_2LnN^iPr_2$［Ln=Y(**3-109**)，Nd(**3-110**)］及胍基稀土金属甲基化合物都可以催化 MMA 聚合，典型结果见表 3-2[88]。

从表 3-2 中数据可以看出胍基稀土金属胺化物对甲基丙烯酸甲酯的聚合具有很高的催化活性，即使在催化剂和单体的摩尔比在 1∶1000，聚合温度在-78℃的条件下，转化率仍可达到 97%，其催化活性与茂基稀土金属胺化物的活性相当。聚合温度对催化剂活性的影响规律也与茂基稀土金属胺化物的相似。但是用胍基稀土金属胺化物作催化剂时，聚合温度的变化对所得聚合物的立构规整性没有明显影响，这与用茂基稀土金属胺化物作催化剂的体系不同。

胍基稀土金属甲基配合物也可以催化甲基丙烯酸甲酯聚合，但其特点与用胍基稀土金属胺化物、茂基稀土金属胺化物以及茂基稀土金属甲基化合物作催化剂时不同。其催化活性随着聚合温度的升高而增强，如在催化剂与单体摩尔比为 1∶200 时，聚合温度为-78℃时，转化率仅 10%。而当聚合温度升高到 40℃时，同样条件下转化率可达 80%以上。

表 3-2 胍基稀土金属胺化物引发 MMA 聚合的结果①

引发剂	[M]/[I]	T/℃	C/%	M_n/$\times10^{-4}$	M_w/M_n	规整性/%		
						mm	mr	rr
3-109	1000	−78	96.8	13.22	1.90			
3-109	500	−78	99.2	11.08	1.91	15.2	17.0	67.8
3-109	500	0	58.8	9.08	1.83	15.1	17.5	67.4
3-109	200	−78	93.5	12.56	1.38			
3-109	200	0	58.3	9.61	1.85			
3-110	200	−78	100	11.67	1.13			
3-110	200	0	60.2	3.03	1.68			
3-110	200	10	41.9	3.20	1.72			
3-110	500	−78	100	9.83	1.63	6.8	19.1	74.1
3-110	500	0	46.3	8.33	1.78	5.2	23.8	71.0
3-110	700	−78	100	17.11	1.51			

① 聚合条件：溶剂为甲苯；时间 2h；溶剂/单体=2（体积比）。

(4) 催化甲基丙烯酸 N,N-二甲氨乙酯（DMAEMA）的聚合　茂基稀土金属胺化物除了可高活性地催化 MMA 聚合外，还可以高活性地催化单体分子中含两个极性基团的 DMAEMA 的聚合，而且聚合速度很快，一般都在 1min 之内就基本完成聚合[184]。表 3-3、表 3-4 分别是不同茂基稀土金属胺化物及$(MeC_5H_4)_2YbN^iPr_2(THF)$在不同聚合温度下催化 DMAEMA 聚合的结果。

表 3-3 不同茂基稀土金属胺化物催化 DMAEMA 聚合的结果①

引发剂	[M]/[I]	T/℃	C/%	M_n/$\times10^3$	M_w/M_n
$(MeC_5H_4)_2YN(^iPr)_2(THF)$	500	0	100	121	1.22
$(MeC_5H_4)_2ErN(^iPr)_2(THF)$	500	0	99.1	182	1.27
$(MeC_5H_4)_2YbN(^iPr)_2(THF)$	500	0	99.4	107	1.18
$(MeC_5H_4)_2YbN(^iPr)_2(THF)$	1500	0	97.9	277	1.24
$(MeC_5H_4)_2YbN(^iPr)_2(THF)$	2000	0	81.0	—	—
$(MeC_5H_4)_2YbNC_5H_{10}(HNC_5H_{10})$	500	0	100	178	1.16
$(MeC_5H_4)_2YbNC_5H_{10}(HNC_5H_{10})$	500	−78	100	151	1.11
$(MeC_5H_4)_2YbNPh_2(THF)$	500	0	99.0	256	1.70
$(^tBuC_5H_4)_2YbNPh_2(THF)$	500	0	99.7	104	1.20
$(C_5Me_5)_2YbNPh_2$	500	0	-		—

① 聚合条件：溶剂为甲苯；溶剂/单体=10（体积比）；时间 2h。

表 3-4 $(MeC_5H_4)_2YbN^iPr_2(THF)$ 催化 DMAEMA 的聚合结果①

[M]/[I]	T/℃	C/%	M_n/$\times10^3$	M_w/M_n	规整性/%	
					rm	rr
500	40	96.5	141	1.47	25.3	74.7
500	0	100	135	1.27	21.9	78.1
500	−78	99	229	1.23	7.2	92.8
1500	0	97.9	277	1.24	—	—
1500	40	77.2	135	1.42	—	—

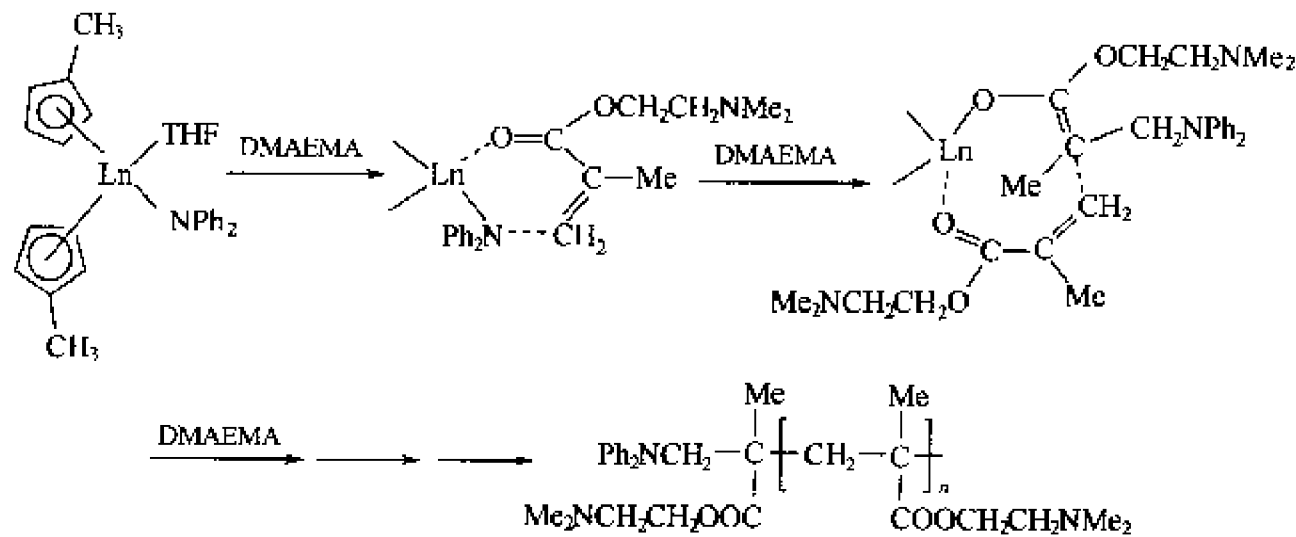
① 聚合条件：溶剂为甲苯；溶剂/单体 = 5（体积比）；时间 2 h。

从表 3-3 结果可以看出，中心金属及氨基等都对催化活性有很大的影响。对中心金属而言，其活性大小顺序为 Yb<Er<Y，这与八配位的三价稀土金属离子半径的大小相一致，

与茂基稀土金属胺化物催化 MMA 聚合规律相同[185]。可能是在相同配位数的条件下，较大的离子半径具有较大的配位球面，有利于单体的配位，从而使单体向 Ln-N 键的插入更容易。不同氨基的活性顺序是：$NPh_2 < N^iPr_2 < NC_5H_{10}$，与氨基体积的大小相反。

茂基稀土金属胺化物可以在较宽的温度范围，即从－78℃到 20℃顺利地催化DMAEMA 聚合。但当温度高于 40℃时，聚合活性略有降低。这可能是由于在高温下存在着副反应[183]。

与其他阴离子催化体系相比[186]，茂基稀土金属胺化物具有催化活性高、得到的 PDMAEMA具有高间规含量及高分子量的特点。推测催化聚合机理如下（图式 3-35）。



图式 3-35　茂基稀土金属胺化物催化 DMAEMA 聚合的机理

(5) ε-己内酯开环聚合　Evans 首先报道了二价稀土金属胺化物 $Sm[N(SiMe_3)_2]_2$ 对 ε-己内酯开环聚合有很高的催化活性[187]。

作者发现茂基稀土金属胺化物也是一类对 ε-己内酯的开环聚合有很高催化活性的催化剂，典型结果见表 3-5[188,189]。中心金属和氨基都对催化活性有明显影响，中心金属的大小顺序为 Y>Er>Yb，与其离子半径的大小一致；氨基对活性的影响顺序是 $NC_5H_{10} > N^iPr_2$。

配合物 $\{(MeC_5H_4)_2Ln[O=C=N(CH_2)_4CH_2]\}_2$[46] 和 $(CH_3C_5H_4)_2LnN(Ph)CO(N^iPr_2)$[190]也都可以催化 ε-己内酯的开环聚合，但活性较低。侧链带氨基的茂基稀土金属配合物 $(C_5Me_4SiMe_2NCH_2CH_2OMe)_2LnLi$（Ln＝Y，Lu）可在二氯甲烷或者甲苯中于室温下催化 ε-己内酯的开环聚合，得到高分子量（M_n>30000）、分子量分布适中（M_w/M_n<2.0）的聚合物。Lu 的催化活性比 Y 的低，但以 Lu 配合物为催化剂得到的聚合物的分子量分布最窄可为 1.1[191]。

桥联芴基环戊二烯基稀土金属胺化物$[Me_2Si(C_{13}H_8)(C_5H_4)]Ln[N(SiMe_3)_2]$（Ln＝Dy,Er）和$[Ph_2C(C_{13}H_8)(C_5H_4)]Ln[N(SiMe_3)_2]$都可以中等活性催化 ε-己内酯及戊内酯的开环聚合[192]。

表 3-5　各种茂基稀土金属胺化物催化己内酯开环聚合的结果①

引发剂	C/%	$M_\eta/\times10^3$	引发剂	C/%	$M_\eta/\times10^3$
$(MeC_5H_4)_2YN(^iPr)_2(THF)$	84.4	82.6	$(MeC_5H_4)_2YNC_5H_{10}(HNC_5H_{10})$	100	86.2
$(MeC_5H_4)_2YbNC_5H_{10}(HNC_5H_{10})$	96.2	55.5	$(^tBuC_5H_4)_2ErNC_5H_{10}(THF)$	100	101.2
$(MeC_5H_4)_2ErNC_5H_{10}(HNC_5H_{10})$	99.1	81.4			

① 聚合条件：[单体]$_0$/[催化剂]$_0$＝500（摩尔比）；溶剂为甲苯；溶剂/[单体]$_0$＝10（体积）；温度 20℃；聚合时间 4 h。

以双齿 N 配体稳定的稀土金属胺化物也是催化 ε-己内酯的开环聚合的引发剂，吡咯基二(三甲基硅氨基）和二吡咯基单三甲基硅氨基稀土金属配合物都能催化 ε-己内酯的开环聚合，前一体系得到的聚己内酯的分子量分布比后一体系所得的聚合物的宽。可能由于两个 Ln-N(氨基)键都能引发己内酯开环聚合所致[193]。

最近发现以胍基为辅助配体的异丙氨基稀土金属配合物是一类 ε-己内酯开环聚合的有效催化剂，它们的活性比相应的茂基胺化物的高。如以$[(SiMe_3)_2NC(N^iPr)_2]_2LnN(^iPr)_2$ (Ln=Y，Nd) 为催化剂，在 15℃聚合时，当催化剂与单体的摩尔比为 1：1500 时，在几分钟内聚合反应就可以完成，得到高分子量的聚酯。而要得到相同的转化率，茂基稀土金属异丙氨基配合物与单体的摩尔比为 1：500。这种胍基效应可能由于这些辅助配体具有更强的吸电子能力所致[88]。

有意思的是尽管均吡咯基稀土金属配合物对 ε-己内酯的开环聚合没有催化活性，也就是说稀土金属与吡咯基之间形成的 Ln-N 键不能导致己内酯的开环聚合。但笔者发现均配型的三脒基稀土金属配合物却可以有效地催化 ε-己内酯的开环聚合。当然，均配型的脒基稀土金属配合物的催化活性低于二胍基甲基及二胍基二异丙氨基稀土金属化合物的活性[23]。这可能由于 ε-己内酯容易与 Ln-C 及 Ln-N σ 键反应所致。

$Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ 也可高活性地催化 ε-己内酯的开环聚合，但所得聚合物的分子量分布很宽，这可能是由于三个 Ln-N 键都可以引发聚合所致[191]。有意思的是当采用 $Ln[N(SiMe_3)]_3$为预催化剂时，在过量异丙醇存在下，由于在原位形成了非簇合结构的 $Ln(O^iPr)_3$，则不仅可高活性地催化 ε-己内酯的开环聚合，而且可以得到分子量可控的分子量分布很窄的聚合物。这主要由于烷氧基/醇之间的很快的交换反应，使活性引发点数目得以控制[194]。

(6) 异氰酸苯酯的聚合　茂基稀土金属胺化物$(CH_3C_5H_4)_2LnN^iPr_2(THF)$ (Ln=Yb，Er，Y)、$(CH_3C_5H_4)_2LnNC_5H_{10}(HNC_5H_{10})$ (Ln=Yb，Er，Y)、$(^tBuC_5H_4)_2LnNC_5H_{10}(THF)$ (Ln=Yb，Er)、$Yb(NPh_2)_3(THF)_2$、$Yb(N^iPr_2)_4Li(THF)$等都可以有效地催化异氰酸苯酯聚合[41]。

通过$(CH_3C_5H_4)_2YN^iPr_2(THF)$与 PhNCO 1：1 摩尔比反应得到的活性中间体(**3-111**)表明第一个异氰酸苯酯分子向 Y-N 键的插入构成了聚合的引发反应（晶体结构见图 3-36)[41]。建议的聚合机理如图式 3-36 所示。这与以二价稀土金属化合物催化异氰酸苯酯聚合反应不同，后者是经异氰酸苯酯和 Sm^{2+} 的单电子还原偶联反应，形成双金属配合物活性中间体[195]。

(7) 催化乙烯聚合　已经知道二价茂基钐配合物 $(C_5Me_5)_2Sm$ (THF) 可以作为单组分催化剂催化乙烯聚合，但活性很低 [5.06kg/(mol·h)]❶，所得聚合物的相对分子质量也较低 (2.5×10^4)，分子量分布较宽 ($M_w/M_n=2.28$)[196~199]。但阴离子型的二价茂基稀土金属胺化物对乙烯聚合却显示比上述配合物高的催化活性[138,200~204]。如$[(C_5Me_5)Ln(NR_2)(C_5Me_5)K(THF)_2]_n$ [Ln=Sm，$NR_2=NHC_6H_2{}^tBu_3$-2,4,6；Ln=Sm，Yb，$NR_2=N(SiMe_3)_2$] 和$(C_5Me_5)Ln[N(SiMe_3)_2](C_5Me_5)Na(THF)_3$ (Ln=Sm，Yb) 都可以在 25℃、0.1MPa 下高活性地催化乙烯聚合，其活性为 96 kg/(mol·h)，得到 M_n 高达 3×10^6 的线性聚乙烯[138]。硅桥联的茂基氨基二价钐配合物可以中等活性催化乙烯聚合，室温、0.1MPa 下的

❶ 催化活性以每小时每摩尔钐所催化生成的聚乙烯的质量 (kg) 来表示。

图 3-36 配合物(**3-111**)的晶体结构

图式 3-36 茂基稀土金属胺化物催化异氰酸苯酯聚合的机理

催化活性为 44.8kg/(mol·h)，所得聚乙烯的数均分子量可达 7.26×10^5，分子量分布也比较窄（1.58）[205]。

混配型二价稀土金属胺化物之所以能显示更高的催化活性，其原因认为是在催化体系中，这类配合物的阴离子部分解离出来，从而形成配位更不饱和的比较活泼的（C_5Me_5）$Ln(NR_2)$。

最近，Picres 等报道双烯酮亚氨基钪二甲基化合物与$(C_6F_5)_3B$ 或者 PMAO 等助催化剂一起，可以高活性地催化乙烯聚合，在一定条件下，其催化活性与茂金属催化剂的活性相当。而含甲基的稀土金属阳离子化合物本身对乙烯聚合显示有一定的催化活性，但是其催化活性比稀土金属二甲基化合物与助催化剂组成的催化体系的活性低[206]。

(8) 催化苯乙烯聚合　将稀土金属有机配合物用于催化苯乙烯聚合是一个富挑战性的课题，因为已知的茂基稀土金属烷基配合物或者氢化物以及二价茂基稀土金属配合物都不能有效地催化苯乙烯聚合[207~210]。有意思的是阴离子型二价茂基稀土金属胺化物，如 $[(C_5Me_5)Sm(NR_2)(C_6Me_6)K(THF)_2]_n$ [$NR_2=N(SiMe_3)_2$；$NHC_6H_2{}^tBu_3$-2,4,6] 可以高活性地催化苯乙烯室温聚合。当催化剂和单体的摩尔比为 1∶700 时，在 1h 以内就可以 100%地将苯乙烯转化成无规聚苯乙烯，数均分子量为 $8.2\times10^4\sim3.5\times10^5$，分子量分布为1.45～2.45[138]。均配型二价稀土金属胺化物$[(Me_3Si)_2N]_2Sm(DME)_2$ 和$[(Me_3Si)_2N]_2Ln(DME)$ (Ln=Eu，Yb) 都可以催化苯乙烯聚合，其中$[(Me_3Si)_2N]_2Eu(DME)$显示最高的催化活

性[211]。侧链带氨基的稀土金属烷基配合物也可以催化苯乙烯聚合[212]。

最近发现以胍基为辅助配体的稀土金属甲基配合物$[(SiMe_3)_2NC(N^iPr)_2]_2Ln(\mu\text{-}Me)_2Li$(TMEDA) [Ln=Nd(**3-112**)，Yb(**3-113**)] 也可以高活性地催化苯乙烯聚合[213]。其典型结果见表 3-6。

表 3-6 胍基稀土金属甲基配合物催化苯乙烯聚合的结果①

引发剂	T/℃	$[M_0]/[I]_0$	产率/%	$M_n/\times10^4$	M_w/M_n	rr/%	活性 /kg·mol^{-1}·h^{-1}
3-112	70	290	98	1.72	1.60	—	177
3-112	70	400	94	2.33	1.59	—	236
3-112	70	470	79	4.19	1.39	49	232
3-112	100	470	67	2.02	1.84	31	197
3-112②	70	400	92	2.27	1.46	—	463
3-113	100	470	57	4.08	2.01	—	168
3-113	70	470	96	5.89	1.80	53	284
3-113	70	300	98	3.88	1.90	—	184
3-113③	85	470	96	4.12	1.88	—	939
3-113	85	470	96	3.99	1.95	28	281
3-113	55	470	微量	—	—	—	—

① 聚合条件：溶剂为甲苯；单体/溶剂=1∶1（体积）；聚合时间 10min。

② 聚合时间 5min。

③ 聚合时间 3min。

从表中可以看到胍基稀土金属甲基配合物在 70～100℃的温度范围内都可以有效地催化苯乙烯聚合，所得聚合物的分子量为 1.72×10^4～5.89×10^4，分子量分布比较窄（$M_w/M_n<2$）。聚合反应对温度有很高的依赖性，当温度低于 55℃，聚合反应基本不能进行，显示引发聚合反应需要较高的活化能；当温度高于 100℃，催化剂的活性也显著降低，这可能是由于在高温下催化剂部分失活所致。所得聚苯乙烯为无规聚合物，其中间同含量稍高。

3.6 展望

综上所述，稀土金属有机胺化物化学的内容是非常丰富的，无论是所用配体的种类，还是所得配合物的结构类型都具有多样性。而且这类配合物在小分子的活化以及催化 C—C 键和 C—N 键的形成方面，都显示了自己特殊的反应性能，这些不仅具有重要的理论意义，还具有潜在的应用价值。然而在该领域中仍然还有很多有兴趣的内容值得进一步研究。近年来非茂基过渡金属有机化学的发展充分展示了取代水杨醛希夫碱、二亚胺以及其他一些含 N、N 或者 N、O 官能团的化合物是一类非常值得关注的辅助配体，由它们组成的过渡金属配合物在催化烯烃聚合方面显示了特殊的催化行为，这些结果也将会极大地推动稀土金属有机胺化物化学的研究。进一步将这些含氮配体用于稀土金属有机化合物的合成，研究其结构与催化性能之间的关系，以期开发新的高效稀土金属催化剂是稀土金属有机胺化物化学的一个重要研究内容。利用含氮化合物容易改性和氮原子具有强配位能力的特点，设计合成多齿含氮化合物，把它们用于超分子自组装和分子识别，已在主族和过渡金属配位化学中引起广泛关注，将这类特殊的多齿含氮化合物用于稀土金属配位化学应该是稀土金属有机胺化物化学和超分子化学交叉的重要内容之一。此外，探讨稀土金属有机胺化物在光、电等功能材料方面

的应用以及是否可以用于 DNA 的识别与切割也是一个令人感兴趣的、值得探索的研究课题。

参 考 文 献

1 Nolan S P, Stern D, Marks T J. J Am Chem Soc, 1989, 111: 7844
2 Bradley D C. Adv Inorg Chem Radiochem, 1972, 15: 259
3 Maginn R E, Manastyrskyj S, Dubeck M. J Am Chem Soc, 1963, 85: 672
4 Hubert-Pfalzgraf L G. New J Chem, 1995, 19: 727
5 Gagne M R, Marks T J. J Am Chem Soc, 1989, 111: 4108
6 Shen Q, Yao Y M. J Organomet Chem, 2002, 647: 180
7 Dunitz D J, Hafner K, Houk K N, Ito S, Lehn J-M, Raymond K N, Rees C W, Thiem J, Vogtle F. Topics in Current Chemistry Springer-Verlag, 1996
8 Bradley D C, Ghotra J S, Hart F A. J Chem Soc, Chem Commun, 1972, 349
9 Ghotra J S, Hursthouse M B, Welch A J. J Chem Soc, Chem Commun, 1973, 669
10 Evans W J, Anwander R, Ziller J W. Inorg Chem, 1995, 34: 5927
11 Xue M Q, Yao Y M, Mao L S, Shen Q, Sun J. Chin J Struct Chem, 2003, 22: 147
12 Anspinall H C, Tillotson M R. Polyhedron, 1994, 13: 3229
13 Estler F, Eickerling G, Herdtweck E, Anwander R. Organometallics, 2003, 22: 1212
14 Grob T, Seybert G, Massa W, Weller F, Palaniswami R, Greiner A, Dehnicke K. Angew Chem Int Ed Engl, 2000, 39: 4373
15 姚英明，毛礼胜，陆新华，沈琪，孙杰. 中国稀土学报，2001，19：308
16 Wong W K, Zhang L L, Xue F, Mak T C W. Polyhedron, 1997, 16: 345
17 Wong W K, Zhang L L, Xue F, Mak T C W. Polyhedron, 1997, 16: 2013
18 陆新华，姚英明，沈琪，郁开北. 未发表工作
19 Cheng J L, Yao Y M, Luo Y J, Shen Q, Zhang Y. J Organomet Chem, in press
20 Zhou L Y, Yao Y M, Xue M Q, Cheng J L, Shen Q, Zhang Y. Eur J Inorg Chem, in press
21 Wedler M, Knosel F, Pieper U, Stalke D, Edelmann F T, Amberger H-D. Chem Ber, 1992, 125: 2171
22 Hagen C, Reddmann H, Amberger H-D, Edelmann F T, Pegelow U, Shalimoff G V, Edelstein N M. J Organomet Chem, 1993, 462: 69
23 Luo Y J, Yao Y M, Shen Q, Sun J, Weng L H. J Organomet Chem, 2002, 662: 144
24 Cosgriff J E, Deacon G B, Fallon G D, Gatehouse B M, Schumann H, Weiman R. Chem Ber, 1996, 129: 953
25 Cosgriff J E, Deacon G B. Angew Chem Int Ed Engl, 1998, 37: 286
26 Deacon G B, Gitlits A, Roesky P W, Burgstein M R, Skelton B W, White A H. Chem Eur J, 2001, 7: 127
27 Spannenberg A, Arndt P, Kempe R. Angew Chem Int Ed Engl, 1998, 37: 832
28 Noss H, Oberthur M, Fisher C, Kretschmer W P, Kempe R. Eur J Inorg Chem, 1999, 2283
29 Spannenberg A, Oberthur M, Noss H, Tillack A, Arndt P, Kempe R. Angew Chem Int Ed Engl, 1998, 37: 2079
30 Kempe R, Noss H, Fuhrmann H. Chem Eur J, 2001, 7: 1630
31 Roesky P W. Chem Ber, 1997, 130: 859
32 Freckmann D M M, Dube T, Berube C, Gambarotta S, Yap G P A. Organometallics, 2002, 21: 124
33 Apostolidis C, Rebizant J, Kanellakopulos B, von Ammon R, Dornberger E, Muller J, Powtetzka B, Nuber B. Polyhedron, 1997, 16: 1057
34 Roussel P, Alcock N W, Scott P. Chem Commun, 1998, 801
35 Schumann H, Palamidis E, Loebel J. J Organomet Chem, 1990, 390: 45
36 Evans W J, Kociok-Kohn G, Leong V S, Ziller J W. Inorg Chem, 1992, 31: 3592
37 Guan J W, Jin S C, Lin Y H, Shen Q. Organometallics, 1992, 11: 2483
38 Guan J W, Shen Q, Jin S C, Lin Y H. Polyhedron, 1991, 13: 1695
39 Mao L S, Shen Q, Jin S C. Polyhedron, 1994, 13: 1023

40 Mao L S, Shen Q, Lin Y H. Chin J Org Chem, 1994, 14: 215 (in Chinese)
41 Mao L S, Shen Q, Xue M Q, Sun J. Organometallics, 1997, 16: 3711
42 Mao L S, Shen Q, Sun J. J Organomet Chem, 1998, 566: 9
43 Wang Y R, Shen Q, Xue F, Yu K B. J Organomet Chem, 2000, 598: 359
44 Wang Y R, Shen Q, Ding Y C. Chin J Appl Chem, 2000, 17: 131 (in Chinese)
45 Wang Y R, Shen Q, Xue F, Yu K B. Organometallics, 2000, 19: 357
46 Wang Y R, Shen Q, Wu L P, Zhang Y, Sun J. J Organomet Chem, 2001, 626: 176
47 Zhang J, Ruan R Y, Shao Z H, Cai R F, Weng L H, Zhou X G. Organometallics, 2002, 21: 1420
48 Zhang J, Cai R F, Weng L H, Zhou X G. J Organomet Chem, 2003, 672: 94
49 Zhou X G, Huang Z E, Cai R F, Zhang L X, Hou X F, Feng X J, Huang X Y. J Organomet Chem, 1998, 563: 101
50 Qian C T, Nie W L, Sun J. Organometallics, 2000, 19: 4134
51 Lee M M, Hwang J E, Kim Y, Kim J, Do Y. Organometallics, 1999, 18: 5124
52 Mu Y, Piers W E, MacDonald M A, Zaworotko M J. Can J Chem, 1995, 73: 2233
53 Tian S, Arredondo V M, Stern C L, Marks T J. Organometallics, 1999, 18: 2568
54 Arndt S, Trifonov A A, Spaniol T P, Okuda J, Kitamura M, Takahashi T. J Organomet Chem, 2002, 647: 158
55 Arndt S, Spaniol T P, Okuda J. Eur J Inorg Chem, 2002, 73
56 钱长涛，王兵. 化学学报，1996，54：1084
57 Fryzuk M D, Giesbrecht G R, Rettig S J. Can J Chem, 2000, 78: 1003
58 Anfang S, Grob T, Harms K, Seybert G, Massa W, Greiner A, Dehnicke K. Z Anorg Allg Chem, 1999, 625: 1853
59 Zhao Q, Yao Y M, Shen Q. Chin J Chem, 2000, 18: 877
60 Qian C T, Zou G, Chen Y, Sun J. Organometallics, 2001, 20: 3106
61 Anwander R. Topics in Current Chemistry, 1996, 179: 33
62 Edelmann F T. Topics in Current Chemistry, 1996, 179: 113
63 Anfang S, Seybert G, Harms K, Geiseler G, Massa W, Dehnicke K. Z Anorg Allg Chem, 1998, 624: 1187
64 Reissmann U, Poremba P, Noltemeyer M, Schmidt H-G, Edelmann F T. Inorg Chim Acta, 2000, 303: 156
65 Roesky P W. J Organomet Chem, 2001, 621: 277
66 Poremba P, Edelmann F T. J Organomet Chem, 1997, 549: 101
67 Lappert M F, Liu D S. J Organomet Chem, 1995, 500: 203
68 Bourget-Merle L, Lappert M F, Severn J R. Chem Rev 2002, 102: 3031
69 Bercaw J E, Davies D L, Wolczanski P T. Organometallics, 1986, 5: 443
70 Drees D, Magull J. Z Anorg Allg Chem, 1994, 620: 814
71 Hitchcock P B, Lappert M F, Tian S. J Chem Soc, Dalton Trans, 1997, 1945
72 Yao Y M, Zhang Y, Shen Q, Yu K B. Organometallics, 2002, 21: 819
73 Neculai D, Roesky H B, Neculai A M, Magull J, Schmidt H-G, Noltemeyer M. J Organomet Chem, 2002, 643: 47
74 Hayes P G, Piers W E, Lee L W M, Knight L K, Parvez M, Elsegood M J, Clegg W. Organometallics, 2001, 20: 2533
75 Lee L W M, Piers W E, Elsegood M J, Clegg W, Parvez M. Organometallics, 1999, 18: 2947
76 Drees D, Magull J. Z Anorg Allg Chem, 1995, 621: 948
77 Schumann H, Meese-Marktschffel J A, Esser L. Chem Rev, 1995, 95: 865
78 Yao Y M, Luo Y J, Jiao R, Shen Q, Yu K B, Weng L H. Polyhedron, 2003, 22: 441
79 姚英明，张振琴，沈琪，黄永德. 未发表工作
80 张振琴，姚英明，项建东，张勇，沈琪. 未发表工作
81 罗云杰，姚英明，张勇，沈琪. 未发表工作
82 薛明强. [硕士学位论文]. 苏州：苏州大学，2002

83 Yao Y M, Xue M Q, Luo Y J, Zhang Z Q, Jiao R, Zhang Y, Shen Q, Yu K B, Sun J. J Organomet Chem, 2003, 678: 108
84 Zhang Y, Yao Y M, Shen Q, Cui Y, Yu K B. Polyhedron, 2003, 22: 1241
85 Knight L K, Piers W E, McDonald R. Chem Eur J, 2000, 6: 4322
86 Zhou Y L, Yap G P A, Richeson D S. Organometallics, 1998, 17: 4387
87 Lu Z P, Yap G P A, Richeson D S. Organometallics, 2001, 20: 706
88 Luo Y J, Yao Y M, Shen Q, Zhang Y. Eur J Inorg Chem, 2003, 318
89 Yao Y M, Luo Y J, Cheng J L, Zhang Z Q, Zhang Y, Shen Q. J Organomet Chem, 2003, 679: 229
90 Giesbrecht G R, Whitener G D, Arnold J. J Chem Soc, Dalton Trans, 2001, 923
91 Duchateau R, van Wee C T, Meetsma A, Teuben J H. J Am Chem Soc, 1993, 115: 4931
92 Ducyateau R, Meetsma A, Teuben J H. Organometallics, 1996, 15: 1656
93 Duchateau R, van Wee C T, Meetsma A, van Duijnen P T, Teuben J H. Organometallics, 1996, 15: 2279
94 Duchateau R, van Wee C T, Teuben J H. Organometallics, 1996, 15: 2291
95 Bambirra S, Brandsma M J R, Brussee E A C, Meetsma A, Hessen B, Teuben J H. Organometallics, 2000, 19: 3197
96 Bambirra S, Meetsma A, Hessen B, Teuben J H. Organometallics, 2001, 20: 782
97 Edelmann F T, Steiner A, Stalke D, Gilje J W, Jagner S, Hakansson M. Polyhedron, 1994, 13: 539
98 Sheng H E, Wang S W, Yang G S, Zhou S L, Cheng L, Zhang K H, Huang Z X. Organometallics, 2003, 22: 684
99 Just O, Rees W S Jr. Inorg Chem, 2001, 40: 1751
100 Schumann H, Winterfeld J, Rosenthal E C E, Hemling H, Esser L. Z Anorg Allg Chem, 1995, 621: 122
101 Luo Y J, Yao Y M, Zhang Y, Shen Q. J Organomet Chem 2003, 679: 125
102 Bambirra S, Van Leusen D, Meetsma A, Hessen B, Teuben J H. Chem Commun, 2001, 637
103 Gamer M T, Dehnen S, Roesky P W. Organometallics, 2001, 20: 4230
104 Burgstein M R, Berberich H, Poesky P W. Organometallics, 1998, 17: 1452
105 Roesky P W. Eur J Inorg Chem, 1998, 593
106 Roesky P W. J Organomet Chem, 2000, 603: 161
107 Roesky P W. Inorg Chem, 1998, 37: 4507
108 Roesky P W, Burgstein M R. Inorg Chem, 1999, 38: 5629
109 Burgstein M R, Poesky P. Organometallics, 2003, 22: 1372
110 Shah A A S, Dorn H, Roesky H W, Lubini P, Schmidt H-G. Inorg Chem, 1997, 36: 1102
111 Fryzuk M D, Love J B, Rettig S J. J Am Chem Soc, 1997, 119: 9071
112 Graf D D, Davis W M, Schrock R R. Organometallics, 1998, 17: 5820
113 Gountchev T I, Tilley T D. Organometallics, 1999, 18: 2896
114 Fryzuk M D, Jafapour L, Kerton F M, Love J B, Patrick B O, Rettig S J. Organometallics, 2001, 20: 1387
115 Scholz J, Gorls H, Schumann H, Weimann R. Organometallics, 2001, 20: 4394
116 Fryzuk M D, Yu P, Patrick B O. Can J Chem, 2001, 79: 1194
117 Cloke F G N, Elvidge B R, Hitchcock P B, Lamarche V M E. J Chem Soc, Dalton Trans, 2002, 2113
118 Skinner M E G, Mountford P. J Chem Soc, Dalton Trans 2002, 1694
119 Skinner M E G, Tyrrell B R, Ward B D, Mountford P. J Organomet Chem, 2002, 647: 145
120 Dube T, Gambarotta S, Yap G P A. Organometallics, 2000, 19: 121
121 Dube T, Guan J W, Gambarotta G, Yap G P A. Chem Eur J, 2001, 7: 374
122 Tilley T D, Andersen R A, Zalkin A. Inorg Chem 1984, 23: 2271
123 Hitchcock P B, Khvostov A V, Lappert M F, Protchenko A V. J Organomet Chem, 2002, 647: 198
124 Deacon G B, Fallon G D, Forsyth C M, Schumann H, Wiemann R. Chem Ber/Recueil, 1997, 130: 409
125 Deacon G B, Forsyth C M, Scott N M. Eur J Inorg Chem, 2000, 2501
126 Deacon G B, Delbridge E E, Skelton B W, White A H. Angew Chem Int Ed Engl, 1998, 37: 2251

127 Deacon G B, Gitlits A, Skelton B W, White A H. Chem Commun, 1999, 1213
128 Deacon G B, Delbridge E E, Skelton B W, White A H. Eur J Inorg Chem, 1999, 751
129 Wedler M, Noltemeyer M, Pieper U, Schmidt H-G, Stalke D, Edelmann F T. Angew Chem Int Ed Engl, 1990, 29: 894
130 Hitchcock P B, Holmes S A, Lappert M F, Tian S. J Chem Soc, Chem Commun, 1994, 2691
131 Avent A G, Khvostov A V, Hitchcock P B, Lappert M F. Chem Commun, 2002, 1410
132 Dube T, Gambarotta S, Yap G P A. Organometallics, 2000, 19: 115
133 Dube T, Conoci S, Gambarotta S, Yap G P A. Organometallics, 2000, 19: 1182
134 Ganesan M, Gambarotta S, Yap G P A. Angew Chem Int Ed Engl 2001, 40: 766
135 Dube T; Ganesan M, Conoci S, Gambarotta S, Yap G P A. Organometallics, 2000, 19: 3716
136 Dube T, Freckmann D, Conoci S, Gambarotta S. Yap G P A. Organometallics, 2000, 19: 209
137 Dube T, Gambarotta S, Yap G P A. Angew Chem Int Ed Engl, 1999, 38: 1432
138 Hou Z, Zhang Y, Tezuka H, Xie P, Tardif O, Koizumi T, Yamazaki H, Wakatsuki Y. J Am Chem Soc, 2000, 122: 10533
139 Evans W J, Johnston M A, Clark R D, Anwander R, Ziller J W. Polyhedron, 2001, 20: 2483
140 Hou Z, Wakatsuki Y. J Organomet Chem, 2002, 647: 61
141 Hou Z, Koizumi T, Nishiura M, Wakatsuki Y. Organometallics, 2001, 20: 3323
142 Yao Y M, Zhang Y, Zhang Z Q, Shen Q, Yu K B. Organometallics, 2003, 22: 2876
143 Evans W J, Ulibarri T A, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1988, 110: 6877
144 Evans W J, Allen N. T. Ziller J W. J Am Chem Soc, 2001, 123: 7927
145 Evans W J, Allen N T, Ziller J W. Angew Chem Int Ed Engl, 2002, 41: 359
146 Evans W J, Zucchi G, Ziller J W. J Am Chem Soc, 2003, 125: 10
147 Dube T. Conoci S, Gambarotta S, Yap G P A, Vasapollo G. Angew Chem Int Ed Engl, 1999, 38: 3657
148 Ganesan M, Lalonde M P, Gambarotta S, Yap G P A. Organometallics, 2001, 20: 2443
149 Jubb J, Gambarotta S. J Am Chem Soc, 1994, 116: 4477
150 Guan J, Dube T, Gambarotta S, Yap G P A. Organometallics, 2000, 19: 4820
151 Campazzi E, Solari E, Floriana C, Scopelliti R. Chem Commun, 1998, 2603
152 Morton C, Alcock N W, Lees M R, Munslow I J, Sanders C J, Scott P. J Am Chem Soc, 1999, 121: 1255
153 Cassani M C, Gun'ko Y K, Hitchcock P B, Hulkes A G, Khvostov A V, Lappert M F, Protchenko A V. J Organomet Chem, 2002, 647: 71
154 Eisenstein O, Hitchcock P B, Hulkes A G, Lappert M F. Maron L. Chem Commun, 2001, 1560
155 Evans W J, Drummond D K, Bott S G, Atwood J L. Organometallics, 1986, 5: 2389
156 Evans W J. Drummond D K. J Am Chem Soc, 1986, 108: 7440
157 Evans W J, Drummond D K, Chamberlain L R, Doedens R J, Bott S G, Zhang H, Atwood J L. J Am Chem Soc, 1988, 110: 4983
158 Evans W J, Seibel C A, Ziller J W. Inorg Chem, 1998, 37: 770
159 李焕荣，姚英明，张勇，沈琪. 未发表工作
160 Li H R, Yao Y M, Shen Q, Weng L H. Organometallics, 2002, 21: 2529
161 Evans W J, Seibel C A, Ziller J W, Doedens R J. Organometallics, 1998, 17: 2103
162 Zhou X, Ma H, Huang X, You X. J Chem Soc, Chem Commun, 1995, 2483
163 Zhou X, Huang Z, Cai R, Zhang L, Zhang L, Huang X. Organometallics, 1999, 18: 4128
164 Zhou X, Ma W, Huang Z. Cai R, You X, Huang X. J Organomet Chem, 1997, 545/546: 309
165 Zhou X G, Zhang L B, Yuan R Y, Zhang L X, Cai R F, Weng L H. Chin Sci Bull, 2001, 46: 723
166 Zhou X G, Huang Z E, Cai R F, Zhang L B, Liu Y. Duan C. Synth React Inorg Met-Org Chem, 2000, 30: 4128
167 Kraut S, Magull J, Schaller U, Karl M, Harms K. Dehnicke K. Z Anorg Allg Chem, 1998, 624: 1193
168 Shapiro P J, Henling L M, Marsh R E, Bercaw J E. Inorg Chem, 1990, 29: 4560
169 Bercaw J E, Davies D L, Wolczanski P T. Organometallics, 1986, 5: 443

170 Ballard D G H, Courtis A, Holton J, McKeeking J, Pearce R. J Chem Soc, Chem Commun, 1978, 994
171 Jeske G, Schock L E, Swepston P N, Schumann H, Marks T J. J Am Chem Soc, 1985, 107: 8103
172 Gagne M R, Stern C L, Marks T J. J Am Chem Soc, 1992, 114: 275
173 Li Y, Fu P-F, Marks T J. Organometallics, 1994, 13: 439
174 Giardello M A, Conticello V P, Brand L, Gagne M R, Marks T J. J Am Chem Soc, 1994, 116: 10241
175 Arredondo V M, Tian S, McDonald F. E, Marks T J. J Am Chem Soc, 1999, 121: 3633
176 Burgstein M R, Berberich H, Roesky P W. Chem Eur J, 2001, 7: 14
177 Berberich H, Roesky P W. Angew Chem Int Ed Engl, 1998, 37: 1569
178 Deacon G B, Gitlits A, Roesky P W, Burgstein M R, Lim K C, Skelton B W, White A H. Chem Eur J, 2001, 7: 127
179 Giardello M A, Yamamoto Y, Brard L, Marks T J. J Am Chem Soc, 1995, 117: 3276
180 Wang Y R, Shen Q, Ding Y C. Chin J Appl Chem, 2000, 17: 131 (in Chinese)
181 Wang Y R, Shen Q, Ma J L, Zhao Q. Chin J Chem, 2000, 18: 428
182 Mao L S, Shen Q. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36: 1593
183 Zhang Y, Meng Q J, Shen Q, Yao Y M, Ren J S, Lin Y H. Chin J Appl Chem, 2002, 19: 173
184 Shen Q, Wang Y R, Zhang K D, Yao Y M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40: 612
185 Mao L S, Xue M Q, Shen Q. Chin Chem Lett, 1997, 8: 637
186 Ito T, Aoshima K, Toda F, Uno K, Iwakura Y. Polym J, 1970, 1: 278
187 Evans W J, Katsumata H. Macromolecules, 1994, 27: 2330
188 Xue M Q, Shen Q, Zhang Z J, Mao L S. J Rare Earths, 2000, 18: 156
189 Xue M Q, Mao L S, Shen Q, Ma J L. Chin J Appl Chem, 1999, 16: 102 (in Chinese)
190 Mao L S. Ph. D. Thesis, Zhejiang University, Hangzhou, 1997 (in Chinese)
191 Hultzsch K C, Spaniol T P, Okuda J. Organometallics, 1997, 16: 4845
192 Nie W L, Qian C T, Chen Y F, Sun J. J Organomet Chem, 2002, 647: 114
193 Matsuo Y, Mashima K, Tani K. Organometallics, 2001, 20: 3510
194 Martin E, Dubois P, Jerome R. Macromolecules, 2000, 33: 1530
195 Yuan F G, Shen Q, Sun J. Polyhedron, 1998, 17: 2009
196 Evans W J, Ulibarri T A, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1990, 112: 219
197 Evans W J, Ulibarri T A, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1990, 112: 2311
198 Evans W J, DeCoster D M, Greaves J. Macromolecules, 1995, 28: 7929
199 Zhang Y, Hou Z, Wakatsuki Y. Macromolecules, 1999, 17: 939
200 Hou Z, Kaita S, Wakatsuki Y. Pure Appl Chem, 2001, 73: 291
201 Hou Z. J Synth Org Chem Jpn, 2001, 59: 82
202 Hou Z, Wakatsuki Y. J Alloys Compd, 2000, 303/304: 75
203 Hou Z, Tezuka H, Zhang Y, Yamazaki H, Wkatsuki Y. Macromolecules, 1998, 31: 8650
204 Hou Z, Zhang Y, Tardif O, Wakatsuki Y. J Am Chem Soc, 2001, 123: 9216
205 Hou Z, Koizumi T, Nishiura M, Wakatsuki Y. Organometallics, 2001, 20: 3323
206 Hayes P G, Piers W E, McDonald R. J Am Chem Soc, 2002, 124: 2132
207 Cheng Y X, Shen Q. Chin Chem Lett, 1993, 4: 743
208 Yuan F G, Shen Q, Sun J. J Organomet Chem, 1997, 538: 241
209 Knjazhanski S Y, Kalyuzhnaya E S, Herrera L E E, Bulychev B M, Khvostov A V, Sizov A I. J Organomet Chem, 1997, 531: 19
210 Tanaka K, Furo M, Ihara E, Yasuda H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39: 1382
211 Kirillov E N, Fedorova E A, Trifonov A A, Bochkarev M N. Appl Organomet Chem, 2001, 15: 151
212 Hultzsch K C, Voth P, Beckerle K, Spaniol T P, Okuda J. Organometallics, 2000, 19: 228
213 Luo Y J, Yao Y M, Shen Q. Macromolecules, 2002, 35: 8670

第4章　含π配体稀土金属有机配合物的合成、结构和反应

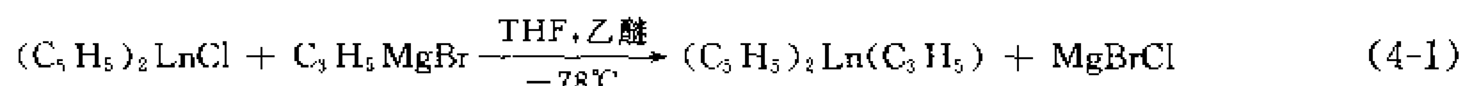
4.1　引言

新型稀土金属有机配合物的合成是研究稀土金属有机配合物的成键性质、结构特征以及揭示新反应性和功能性的基础，也是稀土金属有机化学中最活跃和最富有生命力的研究课题之一。关于各种稀土金属有机配合物的合成、成键性质和结构特征，近年来已有一些较详细的综述[1~3]。本章结合近十几年来在合成稀土金属烯丙基配合物及稀土金属芳基配合物方面文献报道的一些进展，介绍作者实验室在这一领域研究的工作。同时还包括稀土金属炔丙基配合物、稀土金属萘基配合物的合成及反应性研究。考虑到目前文献报道的稀土金属有机新配合物仍然以茂基配合物为主，本章还叙述作者近年来在合成含茂基的混配型稀土金属有机配合物方面的若干工作。

4.2　稀土金属烯丙基配合物和稀土金属炔丙基配合物

4.2.1　稀土金属烯丙基配合物的合成及结构

金属烯丙基配合物的基础研究是金属有机化学和催化领域的一个重要课题。与过渡金属和主族元素相比，稀土金属的烯丙基配合物发展较晚。1975年 Tsutsui 和 Ely[4]等合成得第一个含烯丙基配体的稀土金属配合物(η^5-C_5H_5)$_2$Ln(C_3H_5)（Ln＝Sm，Ho，Er）[见式(4-1)]。



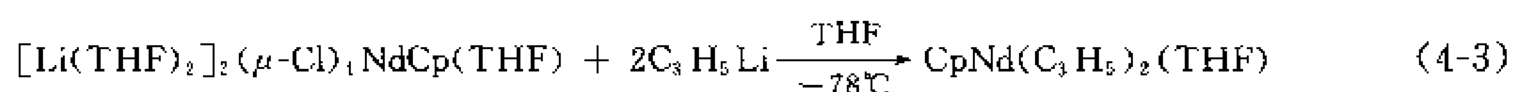
$$(C_5H_5)_2LnCl + C_3H_5MgBr \xrightarrow[-78℃]{THF,乙醚} (C_5H_5)_2Ln(C_3H_5) + MgBrCl \qquad (4\text{-}1)$$

红外光谱测定表明该类化合物中烯丙基以η^3形式与稀土离子键合（1475～1533cm^{-1}），在溶液中同时有 THF 配位，这样的结构形式使中心金属趋于配位饱和，增加了配合物的稳定性。

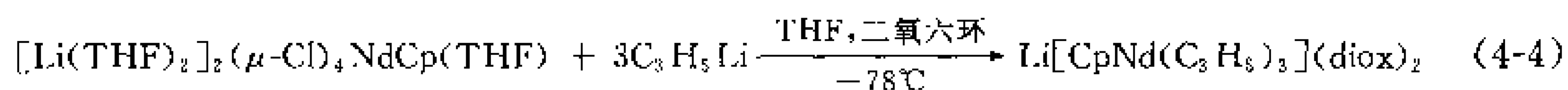
李毅等报道了用烯丙基锂与环戊二烯基稀土金属氯化物反应[5]，也可合成得类似稀土金属烯丙基配合物，他们得到三个含烯丙基的钕配合物(C_5H_5)$_2$Nd(C_3H_5)、(C_5H_5)Nd(C_3H_5)$_2$(THF)和 Li[(C_5H_5)Nd(C_3H_5)$_3$](diox)$_2$，见式(4-2)～式(4-4)。



$$Cp_2NdCl + C_3H_5Li \xrightarrow[-78℃]{THF} Cp_2NdC_3H_5 \qquad (4\text{-}2)$$



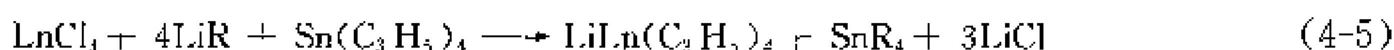
$$[Li(THF)_2]_2(\mu\text{-}Cl)_4NdCp(THF) + 2C_3H_5Li \xrightarrow[-78℃]{THF} CpNd(C_3H_5)_2(THF) \qquad (4\text{-}3)$$



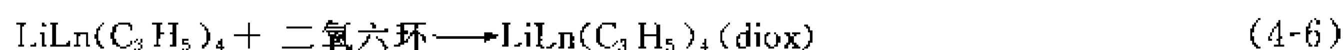
$$[Li(THF)_2]_2(\mu\text{-}Cl)_4NdCp(THF) + 3C_3H_5Li \xrightarrow[-78℃]{THF,二氧六环} Li[CpNd(C_3H_5)_3](diox)_2 \qquad (4\text{-}4)$$

Mazzei 等在1979年还报道[6]直接用无水稀土金属三氯化物与四烯丙基锡反应，在烷基

锂存在下，合成得 η^3-烯丙基配合物 $Li[Ln(C_3H_5)_4](diox)$ (Ln = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy)的方法[式(4-5),式(4-6)]，并研究了这类配合物的催化活性，发现稀土金属烯丙基配合物对丁二烯的聚合显示高催化活性和高选择性，产率高达 90%，反式产物占 92%。



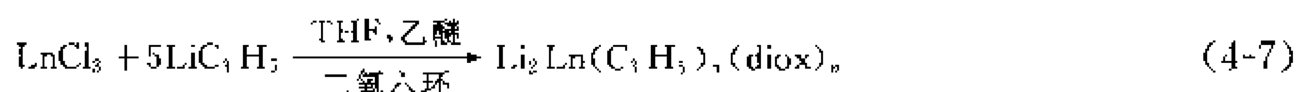
$$LnCl_3 + 4LiR + Sn(C_3H_5)_4 \longrightarrow LiLn(C_3H_5)_4 + SnR_4 + 3LiCl \qquad (4\text{-}5)$$



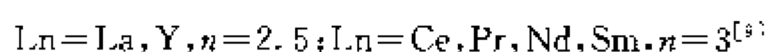
$$LiLn(C_3H_5)_4 + \text{二氧六环} \longrightarrow LiLn(C_3H_5)_4(diox) \qquad (4\text{-}6)$$

稀土金属烯丙基配合物还可以通过 $(C_5H_5)_2LnR$ 的氢解反应[7]，或 $(C_5Me_5)_2LnCH(SiMe_3)_2$[8] 在温和条件下与氢反应生成的稀土金属氢化物 $[(C_5Me_5)_2LnH]_2$ 与丙烯、丁二烯或 1-己烯等反应而得到。如与丙烯的反应，生成相应的稀土金属烯丙基化合物 $(C_5Me_5)_2Ln(\eta^3\text{-}C_3H_5)$ (Ln=La, Ce, Pr, Nd)。^{1}H NMR 光谱研究表明配合物中的烯丙基或 2-甲基烯丙基基团均以共轭 π 键 η^3 形式与中心离子键合。

自 1985 年起，作者实验室黄祖恩、吴文玲等在稀土金属烯丙基化合物的合成、性质和结构等方面开展了一系列研究，合成了多系列结构独特的配合物[9~11]。作者用烯丙基锂与无水稀土金属三氯化物在四氢呋喃-乙醚中 0℃下反应，以二氧六环为沉淀剂，得到对空气与水汽极为敏感的稀土金属烯丙基配合物，见式(4-7)。



$$LnCl_3 + 5LiC_3H_5 \xrightarrow[\text{二氧六环}]{\text{THF，乙醚}} Li_2Ln(C_3H_5)_5(diox)_n \qquad (4\text{-}7)$$



Ln=La, Y, n=2.5; Ln=Ce, Pr, Nd, Sm, n=3[9]



Ln=Gd, Lu; n=3[10]



Ln=Dy, Ho, Er[11]

在这类化合物中二氧六环对稀土金属烯丙基配合物的稳定化起重要作用。作者用元素分析和红外光谱（约 1545cm^{-1}，金属 η^3-烯丙基配合物的共轭三碳不对称振动吸收峰）对化合物进行了表征，并用色谱质谱仪测试化合物的水解及真空热分解产物，证明气体产物主要为丙烯。用量气法测得稀土金属与烯丙基的摩尔比（Ln : allyl）均接近于 1:5，还进行了化合物的二氧化碳插入反应研究，证实得到丁烯-3-酸。1987 年黄祖恩等人还报道了首例稀土金属烯丙基配合物 $[Li_2(\mu\text{-}C_3H_5)(diox)_3][Ce(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4]$ 的晶体结构[12]。其阴离子结构如图 4-1 所示。

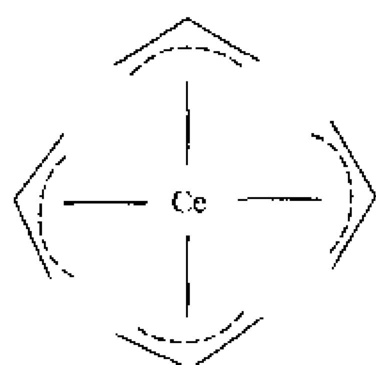


图 4-1 首例稀土金属烯丙基配合物的阴离子结构

该配合物由三维扩展的阳离子骨架结构和配阴离子 $[Ce(C_3H_5)_4]^-$ 组成。在阴离子中 4 个烯丙基以 η^3 形式对称地与 Ce 离子键合。由锂离子、烯丙基及二氧六环构成环状网络结构，由于有适当体积的配阳离子与稀土元素-烯丙基形成的配阴离子互相匹配，才能使化合物得以稳定。

与此同时，Brunelli 等也报道[13]由 $LnCl_3$ 与 $Sn(allyl)_4$ 反应合成 $LiLn(allyl)_4(diox)$ (Ln = Ce, Nd, Gd, Dy)。他们对 Sm、Ce、Nd 的烯丙基化合物作了 ^{1}H NMR 谱研究，对 $LiSm(allyl)_4$ 用变温核磁共振技术测得其活化参数和动力学性质，证明稀土金属离子周围 4 个烯丙基具有相同成键形式。

1991 年，吴文玲等发现用无水稀土金属三氯化物与烯丙基格氏试剂在四甲基乙二胺（TMEDA）存在下的反应可得到稀土金属原子簇化合物 $(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Ln(\mu\text{-}Cl)_5Mg_2(TMEDA)_2$ (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm)，并测定了 $(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Ce(\mu_3\text{-}Cl)_2(\mu\text{-}Cl)_3Mg_2(TMEDA)_2$ 及 $(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Ln(\mu_3\text{-}Br)_2(\mu\text{-}Br)_3Mg_2(Et_2O)_4$ (Ln=Ce, Nd) 的晶体结构[14]。在化合物 $(C_3H_5)_2CeMg_2Cl_5(TMEDA)_2$ 中，铈离子与两个镁离子构成主平面，它具有近似 C_{2v} 对称

性，Ce-Mg-Mg构成一个三角形骨架，三个μ_2-Cl桥基位于该平面上。另外两个μ_3-Cl离子分别位于上下两侧。两个烯丙基基团处于该平面的两侧并与铈离子以η^3形式键合，螯合配体TMEDA的两个氮原子与平面上的镁离子配位。由于其特殊的含桥键结构，使这类化合物有较高的稳定性（分解温度高于160℃）。它们结构如图4-2所示。

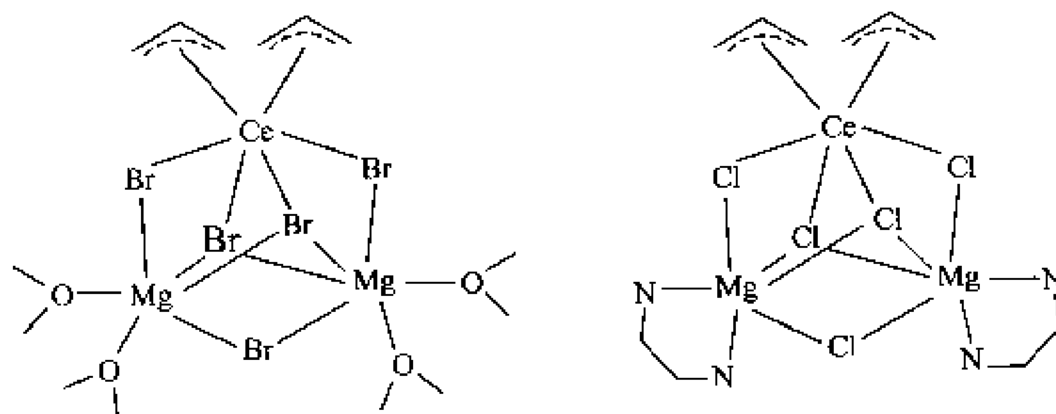
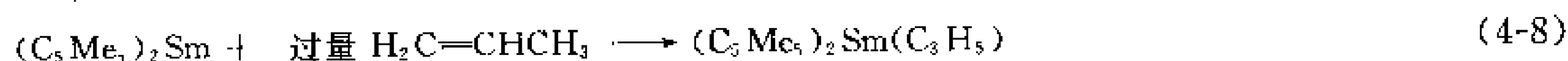


图 4-2 稀土金属原子簇化合物的结构

采用类似的合成方法，作者实验室又相继合成并得到$(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Ln(\mu\text{-}Cl)_5Mg_2(TMEDA)_2$（Ln＝Gd, Dy, Ho, Er, Yb）[15a]及2-甲基烯丙基TMEDA配合物$(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Ln(\mu\text{-}Cl)_5Mg_2(TMEDA)_2$（Ln＝La, Ce, Pr, Nd, Sm[15b]及Ln＝Dy, Ho, Er, Yb, Lu）[16]。进一步研究发现，TMEDA可以用其他类型的螯合配体或非螯合配体所替代，如在四氢呋喃中反应可以分离得到$(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Ln(\mu\text{-}Cl)_5Mg_2(THF)_4$（Ln＝La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb, Lu）[17,18]。在四氢呋喃中的反应，用DME处理，可得到$(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Ln(\mu\text{-}Cl)_5Mg_2(DME)_2$（Ln＝La, Pr, Nd, Sm, Gd）[19]，研究其热稳定性发现用DME替代THF，使该类配合物的稳定性有较大的提高。

为了进一步从这类$(allyl)_2LnCl_5Mg_2(THF)_4$三核配合物出发，合成可能的多核稀土金属烯丙基配合物，作者除采用变换稳定化配体外，还使用一些含活泼氢的茚、环戊二烯、吡咯等与烯丙基发生部分的配体取代反应，以合成同时含有烯丙基及茚等配体的混配型多核稀土金属烯丙基配合物，例如$Ln_2(\eta^3\text{-}C_4H_7)(C_9H_7)_3(\mu\text{-}Cl)_8Mg_3(TMEDA)_2$[20]及$Ln_2(\eta^3\text{-}C_4H_7)(C_5H_5)_3(\mu\text{-}Cl)_8Mg_3(THF)_6$和$Ln_2(\eta^3\text{-}C_4H_7)(C_4H_4N)_3(\mu\text{-}Cl)_8Mg_3(THF)_6$（Ln＝Ce, Pr, Nd）[21]。这些产物均经元素分析、红外光谱、质谱鉴定，并在四氢呋喃中进行了摩尔电导的测定，表明这类配合物在四氢呋喃中不易解离，元素分析及初步的波谱表征表明含镁三核稀土金属2-甲基烯丙基配合物$(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Ln(\mu\text{-}Cl)_5Mg_2(THF)_4$中，2-甲基烯丙基可能与环戊二烯基或吡咯基发生配体取代反应，若控制环戊二烯或吡咯的加入量，可进行定量取代而得到含环戊二烯基或吡咯基与2-甲基烯丙基的混配型配合物，产物的组成可能比原含镁三核2-甲基烯丙基配合物更为复杂，它们的结构尚有待X射线衍射结构分析进一步确定。

1990年Evans等[22]报道用低价稀土金属化合物$(C_5Me_5)_2Sm$与烯烃反应，合成得到一系列新化合物。$(C_5Me_5)_2Sm$具有不寻常的弯曲结构和张开的配位环境，它与简单的烯烃或二烯烃反应，给出不同的单金属或双金属的烯丙基配合物，见式(4-8)～式(4-11)。



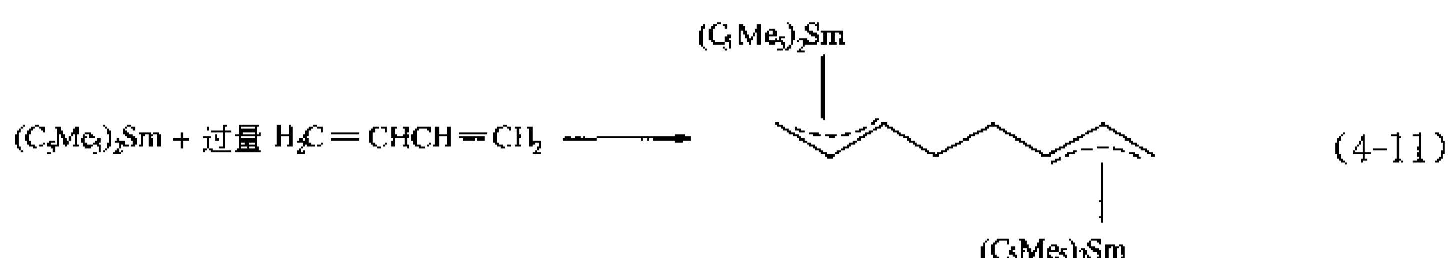
$$(C_5Me_5)_2Sm + \text{过量 } H_2C{=}CHCH_3 \longrightarrow (C_5Me_5)_2Sm(C_3H_5) \quad (4\text{-}8)$$



$$(C_5Me_5)_2Sm + \text{过量 } H_3CCH{=}CHCH_3 \longrightarrow (C_5Me_5)_2Sm(CH_2CHCHCH_3) \quad (4\text{-}9)$$



$$(C_5Me_5)_2Sm + \text{过量 } H_2C{=}CHCH_2Ph \longrightarrow (C_5Me_5)_2Sm(CH_2CHCHPh) \quad (4\text{-}10)$$



(4-11)

在与丁二烯作用时，通过丁二烯的聚合生成双烯丙基钐的配合物，其性质与单烯丙基化合物相类似，与1,6-己二烯作用时，亦生成二烯丙基配合物。

近十多年来，在稀土元素的烯丙基配合物的合成方面已有重大进展。发表了一系列的研究结果，合成了很多结构得到X射线衍射分析证明的新化合物，并对合成方法作了不断改进和简化。早期的研究均发现存在由作者实验室首先报道的$[Ln(allyl)_4]^-$结构单元。例如由$LaCl_3$、$Sn(C_3H_5)_4$和LiC_4H_5在甲苯中反应得到的$[Li(\mu\text{-}C_4H_8O_2)_{3/2}][La(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4]$[23]，二氧六环加合物由乙醚溶液中得到单晶，其X射线结构分析表明四个烯丙基以η^3键合形式与La成畸变的四面体结构，而每个锂离子与3个二氧六环分子形成桥联网络层状结构。由于化合物的抗磁性，可方便地用NMR谱技术研究其结构及其在丁二烯催化聚合中的作用和机理。

后续的研究表明，将无水稀土金属三氯化物与4～5倍摩尔量的烯丙基锂反应，取决于不同的反应条件，一般总是得到稀土金属基阴离子配位结构单元。Taube等从上述类型化合物出发，合成含茂基、茚基、芴基取代的混配型结构单元，$[Li(C_4H_8O_2)_2][\eta^5\text{-}Cp'La(\eta^3-C_3H_5)_3]$ ($Cp'=C_5H_5$，C_5Me_5，C_9H_7，$C_{13}H_9$)[24]。他们将$Li[Nd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4](diox)_{1.5}$的合成方法作了重大改进，改用纯的烯丙基锂的二氧六环加合物与无水稀土金属氯化物反应，同时加入DME[25]，见式(4-12)。



$$NdCl_3+4LiC_3H_5(diox)\xrightarrow[\text{乙醚,二氧六环}]{DME}Li(Nd(C_3H_5)_4)(diox)_{1.5} \quad (4\text{-}12)$$

同时他们利用[25]环戊二烯或五甲基环戊二烯的部分质解反应，从$Li[Nd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4](diox)_{1.5}$出发合成得$Li[Nd(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3](diox)_2$及$Li[Nd(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3](DME)_3$两个新化合物，并发现还可以通过$(\eta^5\text{-}C_5H_5)NdCl_2(THF)_3$及$LiC_3H_5(diox)$在四氢呋喃溶液中反应制得$Li[Nd(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3](diox)_2$，但对于相应的$(\eta^5\text{-}C_5Me_5)NdCl_2(THF)_3$的反应只能得到全烯丙基取代物$Li[Nd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4](diox)_{1.5}$，他们测得了五甲基环戊二烯基-烯丙基混配型钕化合物的X射线衍射单晶结构，其结构如图4-3所示。

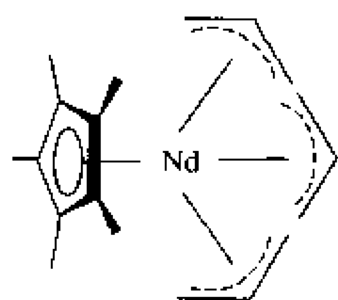
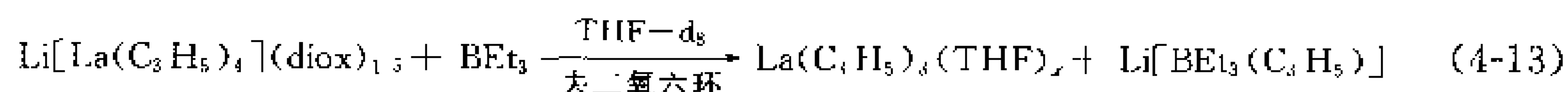


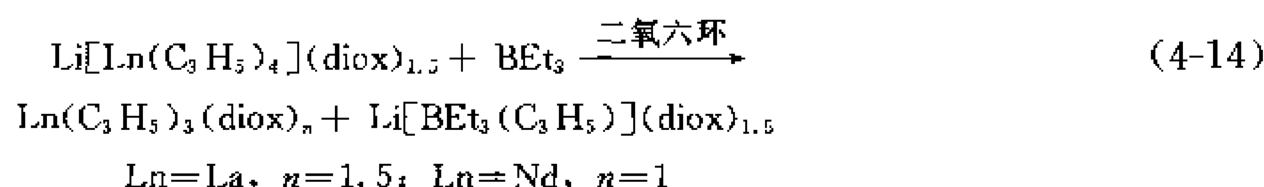
图4-3 五甲基环戊二烯基-烯丙基混配型钕化合物的阴离子结构

Taube等还首次合成得中性的三(烯丙基)稀土金属配合物$Ln(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3(C_4H_8O_2)_n$ ($Ln=La, n=1.5$；$Ln=Nd, n=1$)[26]，他们将配合物$Li[Nd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4]$与三乙基硼（作为Lewis酸以除去烯丙基锂）在THF-d_8核磁管中反应，通过其^1H NMR、^{13}C NMR及^{11}B NMR谱发现存在三烯丙基稀土金属配合物，见式(4-13)。



$$Li[La(C_3H_5)_4](diox)_{1.5}+BEt_3\xrightarrow[\text{去二氧六环}]{THF-d_8}La(C_3H_5)_3(THF)_x+Li[BEt_3(C_3H_5)] \quad (4\text{-}13)$$

最后他们通过在二氧六环溶剂中的制备反应，在BEt_3稍过量的条件下合成得中性的三烯丙基稀土金属配合物，见式(4-14)。



$$Li[Ln(C_3H_5)_4](diox)_{1.5} + BEt_3 \xrightarrow{\text{二氧六环}} \tag{4-14}$$
$$Ln(C_3H_5)_3(diox)_n + Li[BEt_3(C_3H_5)](diox)_{1.5}$$
$$Ln=La,\ n=1.5;\ Ln=Nd,\ n=1$$

他们测得了这两个新化合物的单晶结构，其结构如图 4-4 所示。

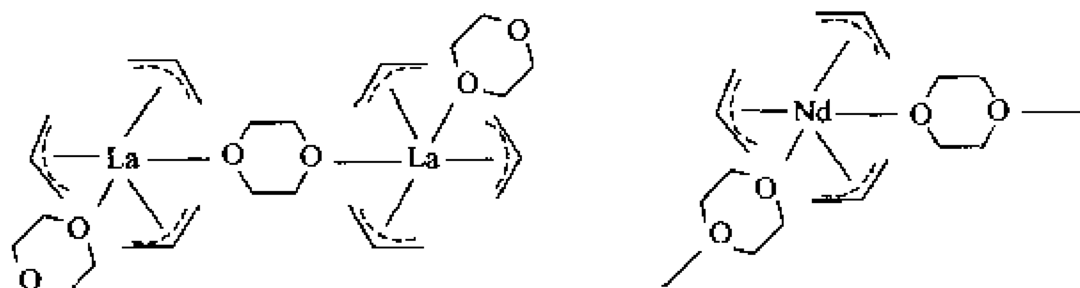


图 4-4　三烯丙基稀土金属配合物的结构

在两个配合物中均为 3 个烯丙基阴离子与稀土金属中心离子以 η^3 形式配位。对于 La 化合物为双聚体结构[$\{La(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3(C_4H_8O_2)\}_2(\mu\text{-}C_4H_8O_2)$]，两个 La(Ⅲ)离子通过一个桥基二氧六环分子互相连接，并分别再与一个二氧六环分子端配。若把每个 η^3-烯丙基看作一个配位点，则配合物的结构为以 La 为中心的畸变的三角双锥结构。而对于钕化合物则为聚合的链状结构[$Nd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3(\mu\text{-}C_4H_8O_2)$]$_n$，其中每个 Nd(Ⅲ)离子通过桥基二氧六环互相连接，形成一维的链状结构。同样由 3 个 η^3-烯丙基配位点及两个二氧六环氧配位，形成以钕为中心的畸变的三角双锥结构，钕与轴向两个配位氧形成的键角约 155°。而 3 个烯丙基的六个端碳原子及两个二氧六环的配位氧原子围绕中心金属 Nd 离子形成接近理想的二十面体结构，按每一个 η^3-烯丙基为两电子对配体计，以上两个三烯丙基稀土金属配合物的配位数都是 8。

这两个稀土金属三烯丙基配合物对空气及水气极为敏感。化合物易溶于 THF、DME 及二氧六环中，化合物在 Ar 气氛下，−30℃可保存一个月无明显分解。但在室温下会由于释出二氧六环而变色。在苯中控制条件下(50℃)可脱去配位溶剂二氧六环，最终可得到不稳定的不含溶剂的化合物 $La(C_3H_5)_3$ 及 $Nd(C_3H_5)_3$。从上述 La 的三烯丙基二氧六环加合物出发还能合成得它们与其他中性给电子配体形成的加合物[27]，将 $La(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3(C_4H_8O_2)_{1.5}$ 同 DME 或 TMEDA 作溶剂反应可制得相应的这些给电子配体的加合物 $La(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3L$ (L＝DME，TMEDA)，而 $La(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3(HMPA)_2$ (HMPA＝六甲基磷酰胺)则是通过甲苯溶液中加入两倍量的配体 HMPA 得到，已发现 TMEDA 及 HMPA 的加合物溶解性能比相应的二氧六环加合物有所改善，且热稳定性也大为提高。$La(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3$(TMEDA)的单晶结构表明其为单核结构，La 与 3 个 $\eta^3\text{-}C_3H_5$ 及一个螯合配体 TMEDA 的两个 N 原子配位，其配位数为 8，其结构如图 4-5 所示。

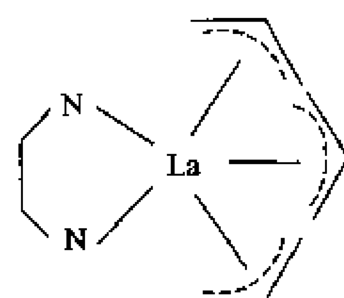


图 4-5　$La(\eta^3-C_3H_5)_3$(TMEDA)的单晶结构

随着研究不断地深入，稀土金属单烯丙基卤化物及稀土金属二烯丙基卤化物也相继合成得到。例如通过与 $LnCl_3$ 的歧化反应或部分的质解反应从相应的稀土金属三烯丙基配合物中合成 $Ln(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2X(THF)_2$ (Ln＝La，X＝Cl,Br,I；Ln＝Nd，X＝Cl)和 $Nd(\eta^3\text{-}C_3H_5)Cl_2(THF)_{1.5}$[28,29]。

最近，Taube 等[30]又将关键化合物 $Nd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3$(diox)的合成方法作了改进，改用格氏试剂方法，同时又合成得 $Nd(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2$(diox)及第一个含金属烯丙基的阳离

子的化合物[Nd (η^3-C_3H_5)Cl(C_4H_8O)$_5$]B(C_6H_5)$_4$(C_4H_8O)，见式 (4-15) 。



$$NdI_3(THF)_{3.5}+3C_3H_5MgI \xrightarrow[-MgI_2(THF)_6]{THF} Nd(C_3H_5)_3(THF)_x \quad (4\text{-}15)$$

其中生成的 MgI_2 的四氢呋喃加合物很容易从反应液中过滤除去。用二氧六环处理,即可得到 Nd(η^3-C_3H_5)$_3$(diox)，再用五甲基环戊二烯的质解反应，可得到茂基与烯丙基混配型中性配合物 Nd(η^5-C_5Me_5)(η^3-C_3H_5)$_2$(diox)。晶体结构分析表明，Nd(Ⅲ)离子周围两个 η^3-C_3H_5 配位点及一个 η^5-C_5Me_5 和一个二氧六环氧原子形成畸变的四面体构型，Nd 的配位数为 8，与相应的混配型阴离子 Li[Nd(η^5-C_5Me_5)(η^3-C_3H_5)$_3$](DME)$_3$ 相比较，在中性配合物 Nd(η^5-C_5Me_5)(η^3-C_3H_5)$_2$ 的结构单元中，Nd 与环戊二烯碳原子及与烯丙基碳原子之间的键距明显要短一些，其结构示意如图 4-6 所示。

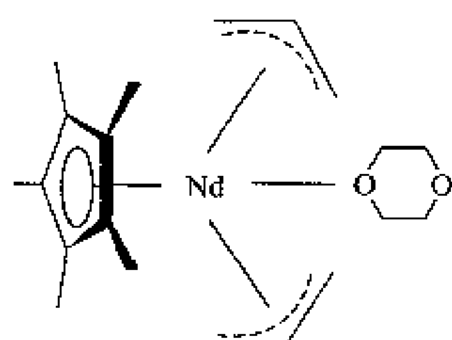
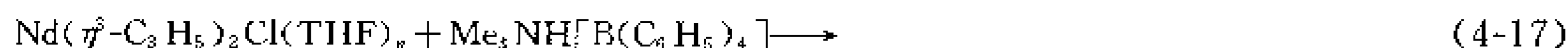


图 4-6 Nd(η^5-C_5Me_5)(η^3-C_3H_5)$_2$ 的结构

为研究不同稀土金属烯丙基配合物对丁二烯聚合的影响。Taube 等[30]通过 Nd(η^3-C_3H_5)$_2$Cl(THF)$_x$ 与等摩尔比的四苯基硼酸的三甲铵盐反应，首次合成得阳离子型的钕单烯丙基配合物[Nd(η^3-C_3H_5)Cl(THF)$_5$]B(C_6H_5)$_4$(THF)。该合成分两步进行，见式(4-16)、式(4-17)。



$$2Nd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3(diox)+NdCl_3(THF)_2 \longrightarrow 3Nd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Cl(THF)_n \quad (4\text{-}16)$$



$$Nd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Cl(THF)_n+Me_3NH[B(C_6H_5)_4]\longrightarrow \quad (4\text{-}17)$$



$$[Nd(\eta^3\text{-}C_3H_5)Cl(THF)_5]B(C_6H_5)_4(THF)$$

该化合物得到了单晶结构表征，其[Nd(η^3-C_3H_5)Cl(THF)$_5$]$^+$单元的结构如图 4-7 所示。

从其结构可以看出，烯丙基与氯离子处于反式位置，而 Nd(Ⅲ)位于 5 个四氢呋喃氧原子配位的中心，相邻 Nd O 键间的键角平均为 71.8°，几乎接近理想五角形的 72°，与烯丙基配位点及一个 Cl^- 形成一个五角双锥的结构，中心金属 Nd(Ⅲ)离子的配位数也是 8。

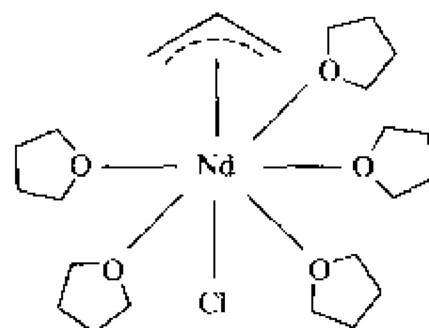


图 4-7 [Nd(η^3-C_3H_5)Cl(THF)$_5$]$^+$ 单元的结构示意

4.2.2 稀土金属烯丙基配合物的反应性能

Mazzei 等人[6]率先对稀土金属烯丙基配合物的催化性能进行了研究。发现 Li[Ln(η^3-C_3H_5)$_4$](diox)$_n$ 对丁二烯的聚合有较高的催化活性和选择性，其产率达 90%，其中反式聚合物占 92%。作者实验室也发现 Li_2[Nd(η^3-C_3H_5)$_5$](diox)$_3$ (Ln＝Ce,Nd)对丁二烯聚合有很高的催化活性[31]。1987 年，Cohem 等人[32]以烯丙基铈作催化剂，利用其对羰基的强亲氧作用，使烯醛或烯酮的 1,2-加成产率达 94%。

近十年来，稀土金属烯丙基配合物的催化性能研究已取得显著进展。特别是 Tauhe 小组[23~28]对稀土金属烯丙基化合物催化丁二烯聚合的选择性进行了较系统的研究。他们于 1993 年首次对已经 X 射线衍射结构分析证明的[Li(μ-$C_4H_8O_2$)$_{1.5}$][La(η^3-C_3H_5)$_4$]进行丁二烯聚合的催化活性研究，得到了与 Mazzei 一致的结论。[La(η^3-C_3H_5)$_4$]$^-$ 在甲苯中对于丁二烯的催化聚合有中等的活性，其中 1,4-反式聚丁二烯的含量达 83%～88%。由于 La 化合物为抗磁性，可用核磁技术研究反应机理。稍后，他们在合成中性稀土金属烯丙基配合物 La(η^3-C_3H_5)$_3$(diox)$_{1.5}$ 及 Nd(η^3-C_3H_5)$_3$(diox)的基础上，研究了其催化活性[26]，发现这两

个化合物以单一组分作为催化剂，在甲苯中于50℃下催化丁二烯聚合，具有中等程度的活性❶，约500～600mol/(mol·h)，钕化合物对丁二烯的1,4-反式聚合的选择性高达94%，约比相应的镧的化合物高10%。当加入合适的Lewis酸如Et_2AlCl、$EtAlCl_2$时，对于镧化合物选择性由单一组分催化剂时的85%反式-1,4-聚丁二烯转变为85%顺式-1,4-聚丁二烯，而当Lewis酸的加入量由等摩尔比增至1∶2时，则其催化活性急剧下降；而对于钕化合物，在加入等摩尔的Et_2AlCl或$EtAlCl_2$时就已具有很高的催化活性［超过8000ml/(mol·h)］及高的顺式选择性（>90%）。如加入甲基铝氧烷（MAO）作为助催化剂，在甲苯中当La∶Al=1∶30时，在镧催化剂较低浓度($1\times10^{-3}\sim4\times10^{-4}$ mol/L)活性超过1500mol/(mol·h)，而顺式选择性约为70%。在类似的条件下，用MAO作助催化剂，钕配合物的催化活性约比相应的镧催化剂大3～4倍。他们用^{139}La NMR研究，发现镧配合物与MAO体系中^{139}La NMR信号向低场位移，证明烯丙基阴离子向Lewis酸助催化剂的方向转移，并根据稀土烯丙基配合物中烯丙基-镧键较大的极性，不含反馈键以及稀土金属离子相对高的正电荷、较大的离子半径等特点而提出类似于钛配合物催化丁二烯聚合反应[33]的σ-烯丙基插入反应机理[26]，该催化反应应是强烈的“电荷控制”的。

对于稀土金属烯丙基阴离子配合物，催化活性明显地取决于配合物解离及其形成催化活性的LiC_3H_5，加入合适的电子接受体或给予体分子[如BEt_3、Ph_2SnCl_2、$Et_2AlCl(THF)$或二哌啶基乙烷]可调控丁二烯聚合反应的活性和选择性。与$Li[Ln(\eta^3-C_3H_5)_4]$不同，其茂基衍生物$Li[Nd(\eta^5-C_5H_5)(\eta^3-C_3H_5)_3](diox)_2$及$Li[Nd(\eta^5-C_5Me_5)(\eta^3-C_3H_5)_3](DME)_3$，由于茂环的引入导致催化反应活性及选择性的降低，而且加入适当的Lewis酸作为助催化剂也不能使其活性有所提高[25]。

Taube等人[27]为了了解中性配体对稀土金属三烯丙基配合物催化丁二烯聚合反应的影响，考察了在相同条件（50℃，用苯溶液）下双聚的$[La(\eta^3-C_3H_5)_3(C_4H_8O_2)_{1.5}]_2$相应的单分子中性配体加合物$La(\eta^3-C_3H_5)_3L_n$（L=DME,TMEDA，$n=1$；L=HMPA，$n=2$）对丁二烯聚合的催化性能，发现含DME、TMEDA配体的配合物催化活性下降一半，但1,4-反式选择性变化不大，而对于HMPA加合物未显示催化活性。这一催化活性的递降次序是与由NMR谱证明的La(Ⅲ)与中性配体的键合增强顺序相一致的。中性配体的强键合作用，导致插入反应必需的丁二烯的配位变得困难，从而降低其催化活性。当加入甲基铝烷（MAO）作为助催化剂时催化活性明显提高。已发现，对于HMPA加合物也表现出一定的催化活性和1,4-顺式选择性（40%～60%，Al/La=30），但上述4个化合物的催化活性仍依照配体的键合强度的增大次序而下降。说明中性含氧及含氮给予体通过与中性金属离子La(Ⅲ)的配位，降低其催化活性。

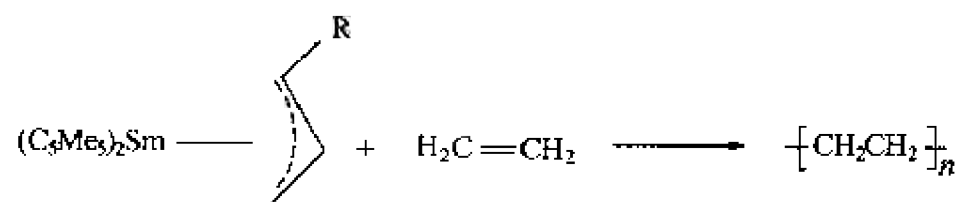
用含茂基的中性稀土金属烯丙基配合物$Nd(\eta^5-C_5Me_5)(\eta^3-C_3H_5)_2(diox)$作为单组分催化剂，对于丁二烯的聚合反应无催化活性。若加入MAO作助催化剂，当Al/Nd=30时，该催化剂体系显示出极高的催化活性约[60000 mol/(mol·h)]顺式选择可达66%，出乎意外的是在相同条件下，阳离子型的烯丙基钕配合物$[Nd(\eta^3-C_3H_5)Cl(THF)_5]B(C_6H_5)_4(THF)$无论是作为单组分催化剂，或是与$Al^iBu_3$、MAO等Lewis酸组合，均未发现有催化活性。可能的催化机理是，在三烯丙基钕中引入$C_5Me_5^-$阴离子，不仅使中心金属Nd(Ⅲ)配位数达到8，而且C_5Me_5体积较大，使丁二烯对其配位受阻，而加人MAO，使一个烯丙

---

❶ 催化活性以每小时每摩尔稀土金属催化生成丁二烯的量来表示。

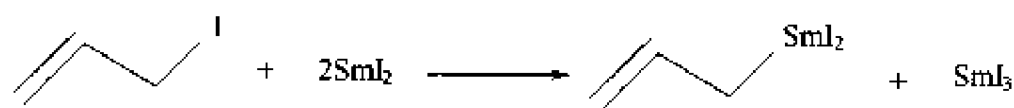
基阴离子解离出，使丁二烯对其配位成为可能，从而大大提高其催化活性。而对于阳离子配合物，由于较强的 THF 配位及可能的四苯基硼酸根的配位作用，以及配合物的溶解度、稳定性等原因使其不适于用作丁二烯聚合的催化剂[30]。

前已述及，早在 1990 年 Evans[22]就已从 $(C_5Me_5)_2Sm$ 出发与 α -烯烃或二烯烃反应合成 $(C_5Me_5)_2Sm(\eta^3\text{-}CH_2CHCHR)$型配合物，这类化合物还可引发烯烃聚合[34, 35]（图式 4-1）。



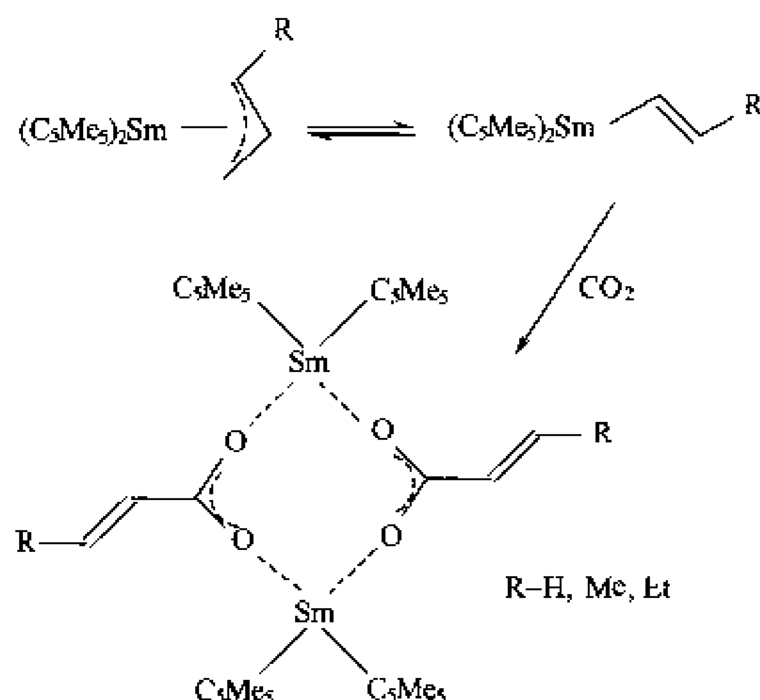
图式 4-1 $(C_5Me_5)_2Sm(\eta^3\text{-}CH_2CHCHR)$型配合物引发烯烃聚合

稀土金属烯丙基配合物除了其在烯烃聚合均相催化方面的应用外，作为一种重要的中间体，它们在有机合成中也起重要作用。例如，用烯丙基碘与 SmI_2 合成得的烯丙基钐试剂，能在 0℃下稳定存在，并用于后续的有机合成反应[36]（图式 4-2）。



图式 4-2 烯丙基碘与 SmI_2 合成

尽管稀土金属烯丙基配合物的 X 射线衍射结构分析表明烯丙基均以 η^3 形式与中心金属离子配位，但^{1}H NMR 研究表明在溶液中存在 η^3 结构形式与 η^1 结构形式的转换平衡。在合成 $Li_2[Nd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_5](diox)_3$（Ln=Ce,Nd)时，在尚未得到单晶结构的情况下，就曾采用二氧化碳插入反应[9~11]，并分离得到丁烯-3-酸。1998 年 Evans 小组首次报道了二氧化碳对 $(C_5Me_5)_2Sm(\eta^3\text{-}CH_2CHCHR)$的插入反应[37]（图式 4-3）。

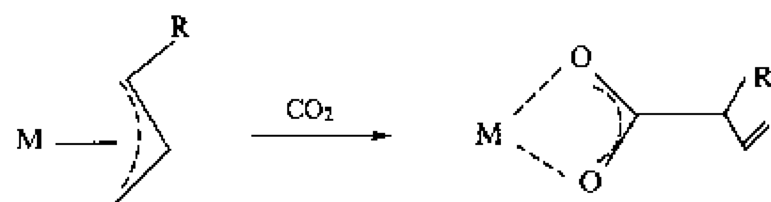


图式 4-3 二氧化碳对$(C_5Me_5)_2Sm(\eta^3\text{-}CH_2CHCHR)$的插入反应

对于无取代基的烯丙基插入反应可在室温下进行（甲苯溶液）。产物的结构经 X 射线衍射分析表明在固态为双金属桥联配合物结构$[(C_5Me_5)_2Sm(\mu\text{-}O_2CCH_2CH{=}CH_2)]_2$。苯及 THF 溶液中的分子量测定、红外光谱以及^{1}H NMR 和^{13}C NMR 谱研究表明该配合物在苯中为双聚结构，与固态的结构测试结果一致。但在 THF 中存在单核金属 THF 加合物

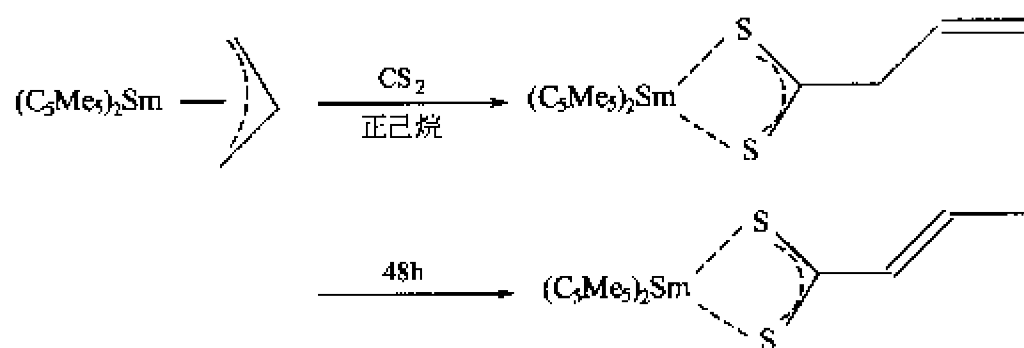
$[(C_5Me_5)_2Sm(\mu\text{-}O_2CCH_2CH{=}CH_2)](THF)$与双金属结构$[(C_5Me_5)_2Sm(\mu\text{-}O_2CCH_2CH{=}CH_2)]_2$之间的平衡，且升高温度会使平衡向生成双金属物种方向移动。

对于含甲基或乙基取代基的烯丙基茂基钐配合物同样能发生 CO_2 插入反应，但为了得到纯的单一产物$[(C_5Me_5)_2Sm(\mu\text{-}O_2CCH_2CH{=}CHR)]_2$，插入反应必须在低温(−78℃)下进行。因为不对称的烯丙基会有 3 种不同的 η^1 形式，在室温下的插入反应会导致生成 3 种不同产物的混合物而不易分离。该插入反应的另一个特点是 CO_2 插入至较少取代基的碳原子上，这是有意义的，因为对于过渡金属取代烯丙基物的 CO_2 插入反应，在大多数情况下是形成支链化产物[38]（图式 4-4）。



图式 4-4　CO_2 插入反应

他们还发现 CS_2 和 COS 与$(C_5Me_5)_2Sm(\eta^3\text{-}CH_2CHCH_2)$也很容易发生插入反应。与 CS_2 的反应在己烷中进行，生成$(C_5Me_5)_2Sm(\eta^2\text{-}S_2CCH_2CH{=}CH_2)$，但在溶液中缓慢地异构化为$(C_5Me_5)_2Sm(\eta^2\text{-}S_2CCH{=}CHCH_3)$(图式 4-5)。该化合物的结构经 X 射线衍射分析表明为单核结构，含 $\eta^2\text{-}CS_2$配位基，而双键位于相对于 CS_2 单元的 α-位及 β-位。该产物在苯或 THF 溶液中均为单核结构，显然这是由于较大体积的 S_2CR 单元足以使产物的非桥联的 η^2-配位结构得到稳定。



图式 4-5　CS_2 插入反应

与 COS 反应得到的产物为$(C_5Me_5)_2Sm[(\eta^2\text{-}OC(S)CCH_2CH{=}CH_2)]$，见图式 4-6。该产物与 CS_2插入产物不同，不发生异构化。产物也是单核结构，说明在只要将 CO_2 分子中一个氧原子改为半径较大的硫原子就能使产物从单核-双核平衡体系转为单核结构。



图式 4-6　COS 插入反应

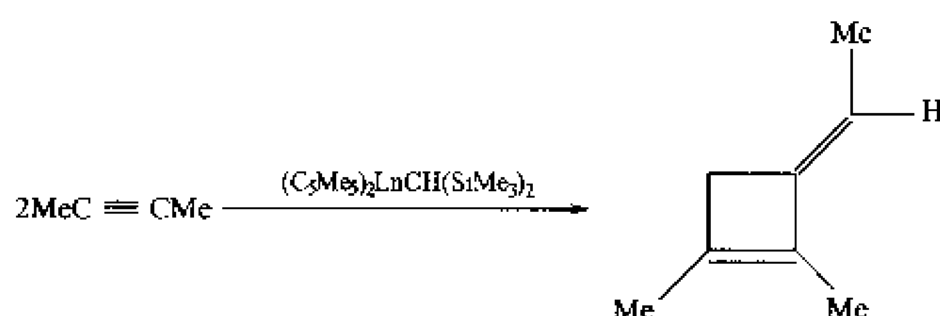
这类插入反应表明，在稀土烯丙基配合物中存在 η^3 形式与 η^1 形式之间的平衡，且该插入反应提供了含烯烃链段的有机钐的合成途径，进而可制备镧系金属掺杂的聚乙烯类化合物。

4.2.3　稀土金属炔丙基配合物的合成及反应性

炔丙基能以多种方式与金属离子成键，近年来过渡金属的炔丙基/丙二烯基配合物化学有了很大的发展[39]。这类配合物包含三碳原子骨架。一般中心碳原子很易接受亲核试剂进

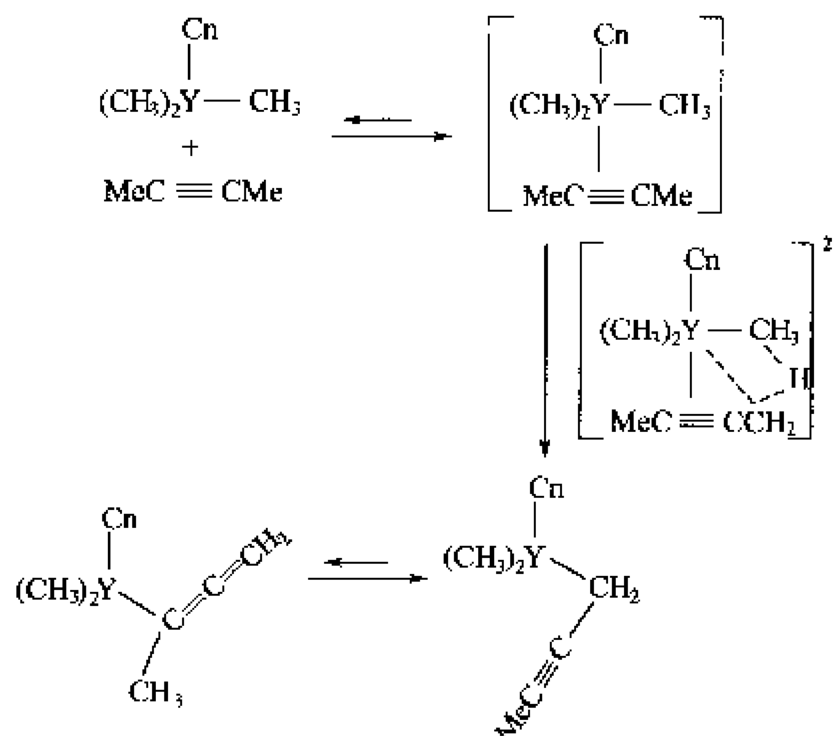
攻发生加成反应，从而可合成包括金属杂环、金属簇等在内的各种新型金属有机化合物。同时炔丙基/丙二烯基配合物作为重要中间体在有机合成和均相催化中也有重要意义。

与稀土金属氢化合物或稀土金属烷基化合物在烯烃催化聚合方面应用的大量研究相比，稀土金属有机化合物催化炔烃低聚或高聚反应的研究尚很少，对于相关的稀土金属炔丙基/稀土金属丙二烯基配合物的合成仅有数例报道，其反应性研究更少。1990 年 Teube 等人[40]首次报道合成得稀土金属炔丙基配合物(η^5-C_5Me_5)$_2$Ln($CH_2C{\equiv}CR$) (Ln＝La,Ce;R＝Me,Et,^{n}Pr)。他们将 (η^5-C_5Me_5)$_2$LnCH($SiMe_3$)$_2$ 与过量的 2-丁炔反应，发现稀土金属二茂烷基配合物能催化 2-丁炔的环二聚反应。并用^{1}H NMR 技术证明催化过程包括 2-丁炔中 α-甲基 CH 的活化，而形成稀土金属炔丙基中间体，见图式 4-7。



图式 4-7　2-丁炔的环二聚反应

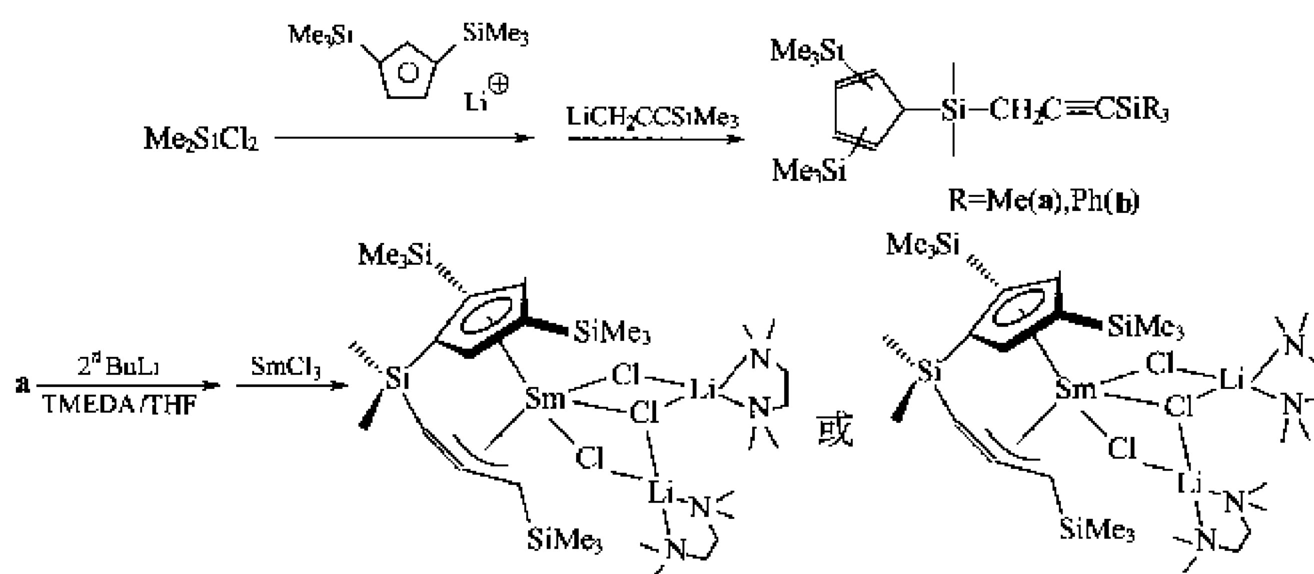
1997 年 Bercaw 等人[41]合成得到钇的丙二烯基配合物 Cn(CH_3)$_2$Y[η^1-C(CH_3)＝C＝CH_2]，其中 Cn 为 1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷。他们将含新型中性三氮配体 Cn 的三甲基钇与 2-丁炔反应，发现该 12 电子 d^0 的配位高度不饱和的配合物，对 2-丁炔能发生加成反应，见图式 4-8。



图式 4-8　含新型中性三氮配体 Cn 的三甲基钇与 2-丁炔反应

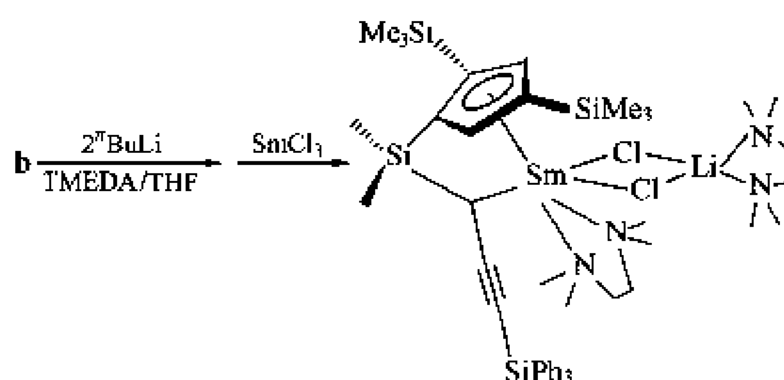
他们推测该反应经历了一个由 η^3-炔丙基/丙二烯基稀土金属化合物中间体向 η^1-炔丙基/丙二烯基稀土金属化合物的转变过程，^{1}H NMR 研究表明主要产物为稀土金属丙二烯基配合物，在平衡中存在少量炔丙基配位的异构体。此外，Takaki 等人[42]也曾报道现场产生的钐丙二烯物种及其在有机合成反应中的应用。所有这些化合物均只有波谱表征，而没有得到单晶结构证明，直至 2000 年 Yasuda 和 Kai 等人[43]利用硅基桥将炔丙基与一个取代茂环相连，依靠螯合作用增加稳定性，测定了首例 η^3 稀土金属炔丙基/丙二烯基配合物的单晶结构。他们设计了一个桥联 Cp′-$SiMe_2$-丙二烯基/炔丙基配体 [Cp′＝(Me_3Si)$_2$(C_5H_2)]，将其制成茂

基炔丙基双负离子的二锂盐，与 $SmCl_3$ 反应（THE 溶剂），在四甲基乙二胺（TMEDA）的存在下，得到{[$(Me_3Si)_2(C_5H_2)$]$SiMe_2$[η^3-C=C=C(H)$SiMe_3$]}$SmCl_3Li_2(TMEDA)_2$，并测得其单晶结构为 η^3-丙二烯配位模式（图式 4-9）。



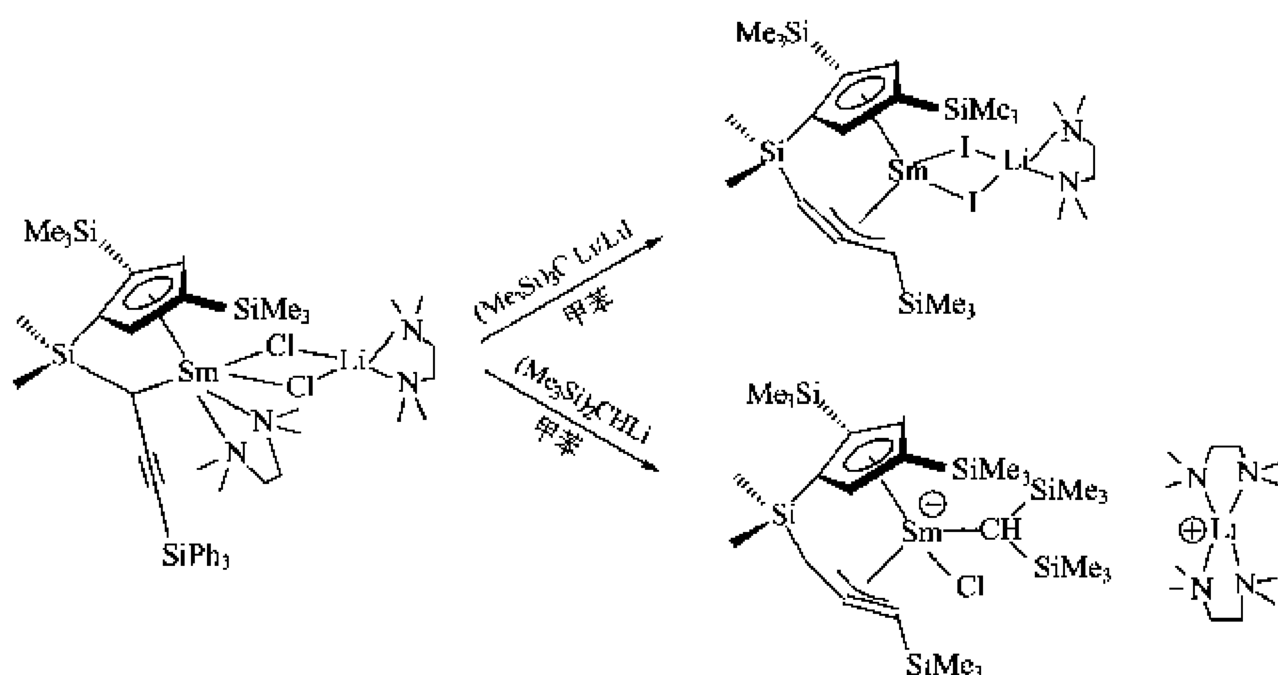
图式 4-9 单晶结构为 η^3-丙二烯配位模式的化合物的合成

为降低产物的溶解度以改善单晶质量，他们采用含 Ph_3Si 基的炔丙基配体 **b**，发现配位模式为 η^1-炔丙基{[$(Me_3Si)_2(C_5H_2)$] $SiMe_2$ [η^1-CHC≡$CSiPh_3$]} Sm (TMEDA) [Cl_2Li $(TMEDA)_2$]，（图式 4-10）。



图式 4-10 单晶结构为 η^1-炔丙基配位模式的化合物的合成

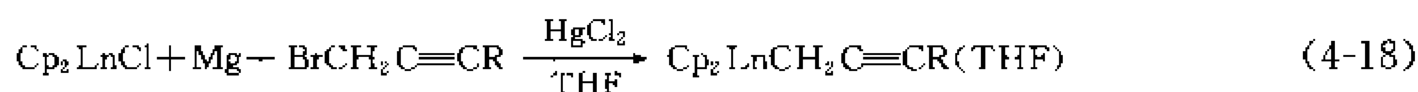
如设法去除中心金属 Sm 上配位的螯合配体 TMEDA，同样可得到 η^3-丙二烯的配位模式（图式 4-11）。



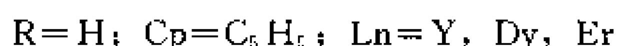
图式 4-11 单晶结构为 η^3-丙二烯配位模式的化合物的合成

上述 4 个以茂环侧链炔丙基形式与茂环及稀土金属共同配位而得以稳定化的配合物结构，均已得到 X 射线衍射单晶结构分析证明。

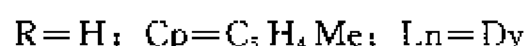
为探索合成含单纯炔丙基/丙二烯基配体的稀土金属有机化合物，进而开展对稀土金属炔丙基化学的研究，作者实验室选择用$RC\equiv C—CH_2Br$与 Mg 反应生成格氏试剂，再与二茂稀土金属氯化物反应来制备二茂稀土金属炔丙基化合物，按如下的一锅法反应，合成得一系列二茂稀土金属炔丙基化合物 $Cp_2Ln(CH_2C\equiv CR)(THF)$ ($Ln=Gd,Dy,Er;R=H,Ph;Cp=C_5H_5,C_5H_4Me$)[44]，见式 4-18。



$$Cp_2LnCl+Mg-BrCH_2C\equiv CR \xrightarrow[THF]{HgCl_2} Cp_2LnCH_2C\equiv CR(THF) \qquad (4\text{-}18)$$



$R=H$；$Cp=C_5H_5$；$Ln=Y$，Dy，Er



$R=H$；$Cp=C_5H_4Me$；$Ln=Dy$

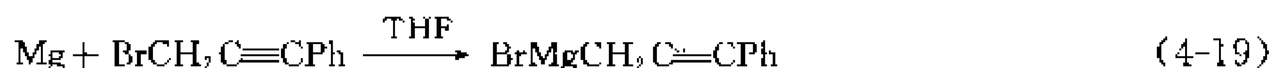


$R=Ph$；$Cp=C_5H_5$；$Ln=Gd$

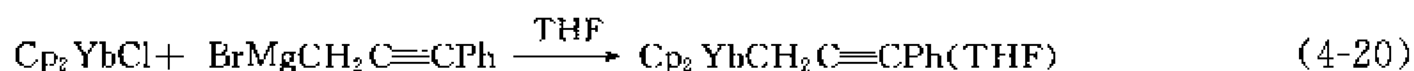


$R=Ph$；$Cp=C_5H_4Me$；$Ln=Er$

由于元素 Yb 易于还原为+2 价态，故先合成格氏试剂，再与二茂镱氯化物反应，见式(4-19)、式(4-20)



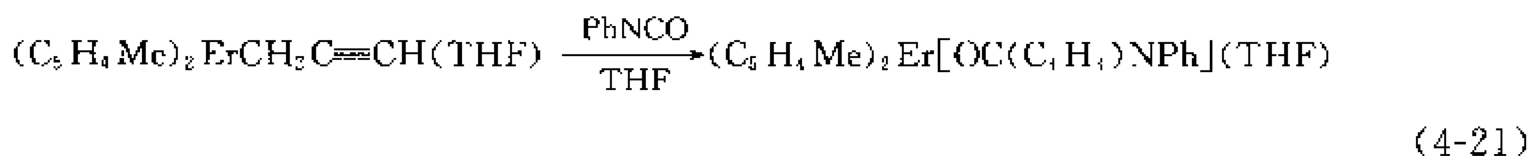
$$Mg+BrCH_2C\equiv CPh \xrightarrow{THF} BrMgCH_2C\equiv CPh \qquad (4\text{-}19)$$



$$Cp_2YbCl+BrMgCH_2C\equiv CPh \xrightarrow{THF} Cp_2YbCH_2C\equiv CPh(THF) \qquad (4\text{-}20)$$

用金属含量分析、质谱和红外光谱表征这些化合物，它们对空气和水气极为敏感，其热稳定性差，单晶极易风化。在红外光谱中，炔烃的 2100cm^{-1}附近的特征吸收峰消失。而出现表征离域 η^3-炔丙基配位的 1620～1660 cm^{-1}处的新峰，与已报道的 η^3-炔丙基金属配合物的结果一致[40]；对于抗磁性的二茂钇炔丙基配合物的^{1}H NMR 检测表明茂环氢的化学位移为 6.25，比相应的二茂氢氯化物中茂环氢的化学位移 6.54 向低场位移，而炔丙基与 Y 以 η^3 形式配位后，峰值为 2.96 及 4.63，其积分面积比为 2∶1，与 η^3-炔丙基配位相符[45]。

为研究稀土金属炔丙基化合物的反应活性，作者研究了一些累积双键有机分子对稀土金属炔丙基化合物中 Ln-C(η^3-炔丙基)键的插入反应[44]。对于稀土金属炔丙基化合物与异氰酸苯酯(PhNCO)的反应，已发现在低温（<－30℃）和严格控制滴加速度的情况下，PhNCO 可以单插入稀土金属-炔丙基键，见式(4-21)。



$$(C_5H_4Me)_2ErCH_2C\equiv CH(THF) \xrightarrow[THF]{PhNCO} (C_5H_4Me)_2Er[OC(C_3H_3)NPh](THF) \qquad (4\text{-}21)$$

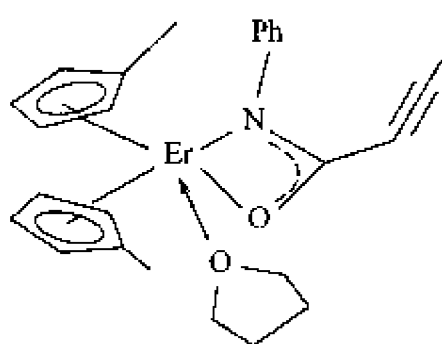
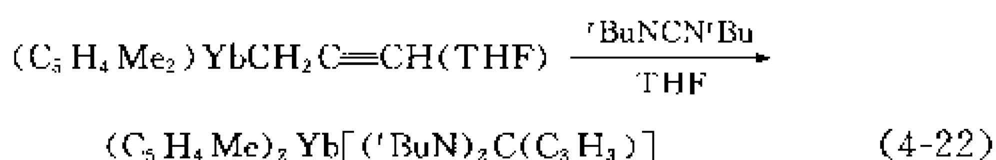


图 4-8 $(C_5H_4Me)_2Er[OC(C_3H_3)NPh](THF)$的结构

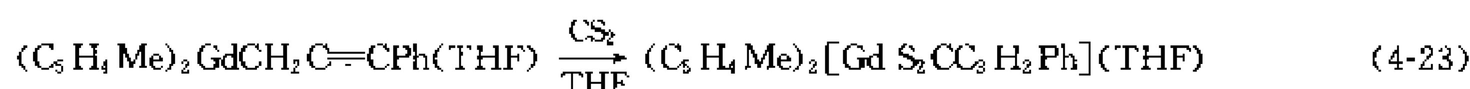
产物的红外光谱中 2200cm^{-1}附近出现不饱和炔键的特征峰，质谱中出现其分子离子峰及相关的碎片峰，产物的结构如图 4-8 所示。

叔丁基碳化二亚胺和二硫化碳均能与炔丙基稀土金属化合物发生插入反应，见式(4-22)、式(4-23)。

波谱分析表明产物的可能结构为：



$$(C_5H_4Me_2)YbCH_2C\equiv CH(THF) \xrightarrow[THF]{^tBuNCN^tBu} (C_5H_4Me)_2Yb[(^tBuN)_2C(C_3H_3)] \qquad (4\text{-}22)$$



$$(C_5H_4Me)_2GdCH_2C{\equiv}CPh(THF)\xrightarrow[THF]{CS_2}(C_5H_4Me)_2[GdS_2CC_3H_2Ph](THF) \qquad (4\text{-}23)$$

波谱分析表明产物的可能结构如图 4-9 所示。

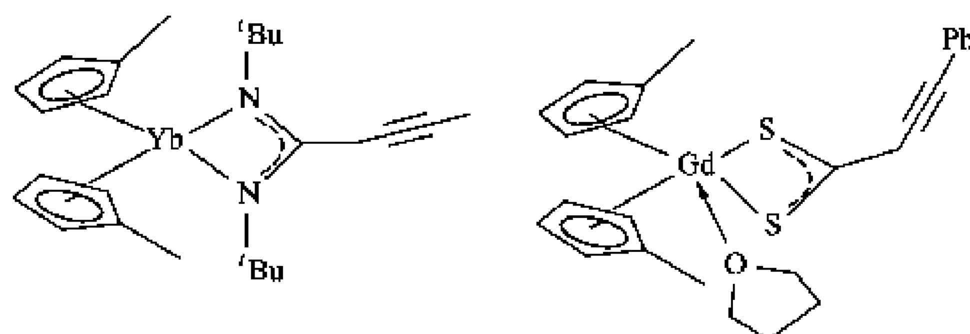
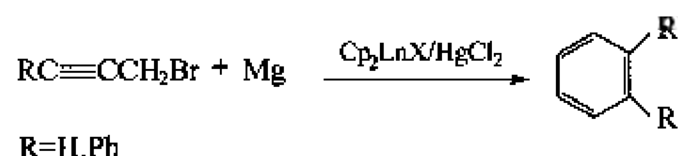


图 4-9 $(C_5H_4Me)_2Yb[(^tBuN)_2C(C_3H_3)]$和$(C_3H_4Me)_2[GdS_2CC_3H_2Ph](THF)$的结构

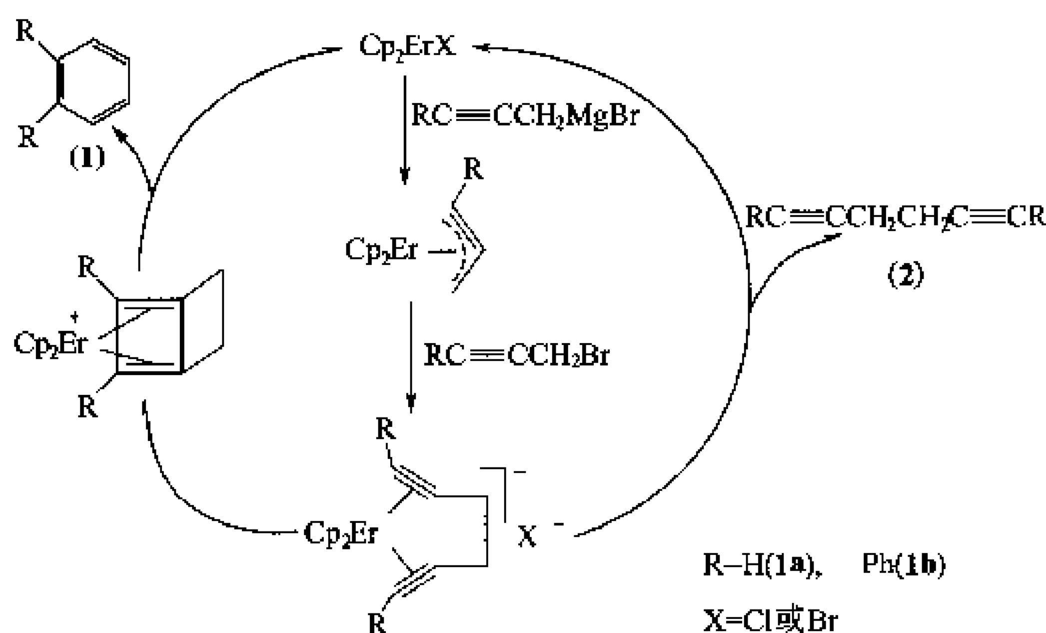
在研究稀土金属炔丙基配合物时，作者偶然发现二茂稀土金属氯化物能催化炔丙基溴和镁进行偶联环化反应[46]，这就为合成含取代基的芳香化合物提供了一条新的途径（图式4-12）。



图式 4-12 二茂稀土金属氯化物催化炔丙基溴和镁进行偶联环化反应

当炔丙基上有苯基取代基时，环化反应产率明显降低，同时伴随有少量偶联的副产物 $PhC{\equiv}CCH_2CH_2C{\equiv}CPh$ 生成，可能是由于苯环空间位阻较大，不利于环化产物的生成所致。并发现偶联环化反应与生成格氏试剂的反应存在竞争关系。

根据实验结果和谱图数据作者推断这个反应的机理如图式 4-13。



图式 4-13 偶联环化反应的机理

二茂稀土金属氯化物先与格氏试剂 $RC{\equiv}CCH_2MgBr$ 反应生成活泼的中间体 $Cp_2Er(\eta^3\text{-}CH_2C{\equiv}CR)$。该中间体能够重排成以 η^1 形式配位的异构体，然后与另一分子炔丙基溴偶联形成 1,5-己二炔的稀土金属配位化合物。接着，该配位的 1,5-己二炔分子在中心稀土金属离子作用下发生［2+2］环化反应，生成环丁二烯配合物。由于环丁二烯的角张力很大，在热力学上很不稳定，进一步重排为芳构化产物(**1**)。由于 1,5-二苯基-己二炔与稀土金属离子配位时位阻较大，可能有部分解离产生偶联产物(**2**)。但奇怪的是，用分离得到的偶联产物再与茂稀土金属化合物反应，生成的环化产物产率非常低，这说明偶联和环化可能是协同

进行的。

为了进一步深入研究该催化环化的机理，作者在室温下，用^1H NMR对具有抗磁性的Cp_2YCl催化Mg与$PhC\equiv CCH_2Br$的反应进行了全程跟踪检测。10h的数据记录显示化学位移在7.2和7.5之间有新的芳香基吸收峰出现，并且吸收强度随着时间的增加而增大。与此同时，$PhC\equiv CCH_2Br$在δ 4.32处的CH_2的质子氢吸收则越来越弱。

金属有机配合物催化炔丙基溴芳构化反应，在d区过渡金属有机化学中也见报道，这类用二茂稀土金属氯化物的催化反应对于开发稀土金属有机化合物在有机合成中的应用提供了新方向。

4.3 稀土金属芳基配合物及稀土金属萘基配合物

与大量报道的稀土金属π配合物相比较，关于稀土金属-芳基的σ键合化合物报道较少[1,3]。由于稀土元素有较强的离子性使$Ln^{III}Ar_3$、$Ln^{II}Ar_2$（Ar为芳基）型物种制备和表征比较困难，常常需要依靠空间位阻效应(使用大体积的芳基)或一些共配体的作用(满足一定的配位数)才能使化合物得以稳定化。另一方面，稀土金属-芳基σ键的高度的化学活性及其可能的在有机合成中的应用，促进了近十多年来在稀土金属-芳基σ键化合物的合成、表征和反应性研究方面的发展。

4.3.1 稀土金属芳基配合物的合成及反应性能

$LnAr_3$型配合物，由于其配位的不饱和性，导致中心稀土金属离子易受亲核试剂的进攻，表现出稳定性极差，这可能是这类化合物长期以来难以合成和表征的原因。早在1972年Cotton等人[47]就利用较大体积的二取代苯基及形成配阴离子（“ate”配合物）增大配位数的方法，制备得化合物$[Li(THF)_4][Ln(C_6H_3Me_2\text{-}2,6)_4]$（Ln=Yb，Lu)并测定了离子半径较小的Lu配合物$[Li(THF)_4][Lu(C_6H_3Me_2\text{-}2,6)_4]$的晶体结构。指出镥原子与位于四面体顶点的4个芳基键合，配位数为4。

20世纪80年代末至90年代初作者实验室也开展了稀土金属芳基配合物和反应性的研究。作者采用取代苯的锂盐与稀土金属三氯化物反应，并发现如按文献[48]在乙醚/四氢呋喃溶液中反应产物总是夹带难以除去的氯化锂等杂质，改用苯作溶剂，合成了一系列取代苯基的稀土金属配合物，例如$(C_6H_4CH_3\text{-}2)_3Ln$（Ln=Ce，Pr，Nd，Sm，Gd，Er)[49]，它们在四氢呋喃中的电导率测定表明为中性化合物而难以离解。将化合物的四氢呋喃溶液在低温下通入干燥的二氧化碳气体，酸解后经氯仿提取分离得到无色固体，经表征为2-甲基苯甲酸，证明很容易发生二氧化碳插入反应。化合物与氯化汞在四氢呋喃中反应，用苯提取可得2-甲基苯基氯化汞，说明氯化汞发生了芳基化反应。这类化合物还包括$(2\text{-}CH_3OC_6H_4)_3Ln$（Ln = Ce，Pr，Nd)、$(2\text{-}CH_3OC_6H_4)_2GdCl$、$(4\text{-}CH_3C_6H_4)_3Sm$、$(4\text{-}CH_3C_6H_4)_2NdCl$[50]、$(4\text{-}CH_3C_6H_4)_3Ln$（Ln = Ce，Pr，Nd，Gd，Ho，Er)[51]、$(3\text{-}CH_3C_6H_4)_3Ln$（Ln=Ce，Pr，Nd，Sm，Ho）及$(3\text{-}CH_3C_6H_4)_2GdCl$[52]。同时用合成得到的三苯基钐，研究其与醛、酮、酯、酰卤以及α,β-不饱和醛酮等化合物的反应[53]。结果表明，三苯基钐与醛或酮反应给出加成物醇，与酰卤反应得到酮及醇，与酯及乙腈的反应活性很小，与α,β-不饱和醛酮反应主要给出1,2-加成产物醇。作者还采用金属Yb与碘苯在四氢呋喃或1,2-二甲氧基乙烷（DME）中反应，生成类格氏试剂$[C_6H_5YbI]$，再将其与茚基钾反应，分别合成得$(C_6H_5)Yb(C_9H_7)(THF)_2$及$(C_6H_5)Yb(C_9H_7)(DME)$，而用二氧六环处

理，得到$(C_6H_5)Yb(C_9H_7)(THF)(diox)_{0.5}$[54]。同时还探索了邻菲咯啉(Phen)等一系列含氮螯合配体对稀土金属芳基化合物的稳定化作用。例如，发现$(4\text{-}CH_3C_6H_4)_3Ln(Phen)_n$暴露于空气中不自燃，而逐渐变色分解[55]，遗憾的是，这些芳基化合物均未能测得单晶结构。

20 世纪 90 年代以后，很多重要的稀土金属芳基配合物的结构得以表征，陈文启等人[56]首次合成得三价稀土金属的"类格氏试剂化合物"$C_6H_5GdCl_2(THF)_4$，他们用无水三氯化钆与苯基锂按 1∶1 摩尔比反应，得到该化合物，并测得其单晶结构，其中 Gd-C σ 键的键距 0.242(2) nm。Gd^{3+}的配位数为 7，其结构如图 4-10 所示。

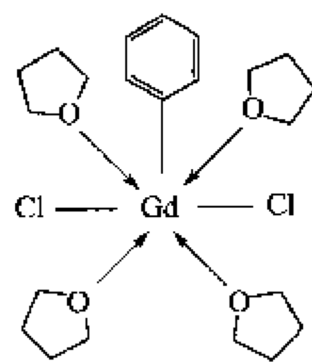
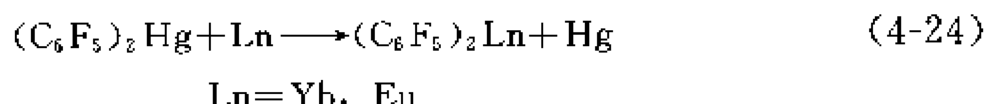


图 4-10　$C_6H_5GdCl_2(THF)_4$ 的结构

早在 20 世纪 70 年代，Deacon 等人[57,58]就已报道采用金属交换反应，合成氟代苯基的 Yb(Ⅱ)化合物[式(4-24)]。



$$(C_6F_5)_2Hg+Ln \longrightarrow (C_6F_5)_2Ln+Hg \quad (4\text{-}24)$$

$$Ln=Yb,\ Eu$$

由于容易发生氟原子的迁移形成相对较强的 Ln-F 键因而使这类氟代苯基稀土金属化合物稳定性受限制。他们将 $Ln\text{-}C_6F_5$ 作为高活性的合成反应中间体用于制备一系列稀土金属的茂基、酚基及氨基衍生物，主要利用现场质解反应，例如用 CpH[59]、ROH[60]、R_2NH[61]等含活泼氢的试剂，但当时未能得到这类稀土金属苯基化合物的单晶结构。20 多年后，Deacon 终于利用上述金属转移反应，从四氢呋喃/轻石油醚中得到 Eu 化合物的单晶，并用 X 射线衍射测得 $Eu(C_6F_5)_2(THF)_5$ 的晶体结构[62]，其结构如图 4-11 所示。其中两个 C_6F_5 配体处于轴间位置，与五个赤道相位置上的 THF 配位分子形成接近于五角双锥结构，Eu(Ⅱ)的配位数为 7，铕与氟代苯基的 Eu-C 键距为 0.2822(3)nm，相对较长。

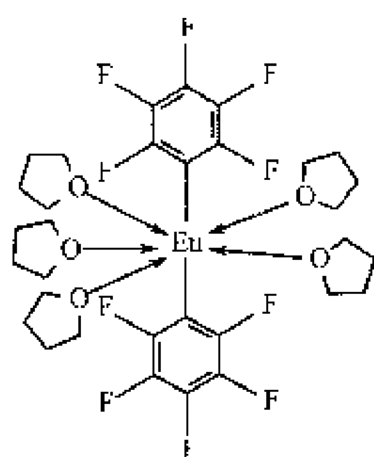
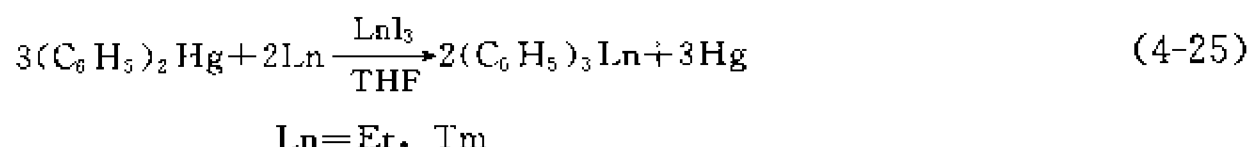


图 4-11　$Eu(C_6F_5)_2(THF)_5$ 的结构

如上所述稀土金属(Yb,Eu)与 Ar_2Hg 的交换反应可用于制备二价稀土金属的氟代苯基化合物，但曾发现 Ph_2Hg 对金属 Yb 无活性[658]。Bochkarev 等[63]研究了稀土金属与 Ph_2Hg 的反应，发现可用金属汞齐或 CH_2I_2 使其反应活化。他们将金属 Er 和 Tm 加入少量三碘化稀土金属盐活化并与 Ph_2Hg 反应，可顺利反应，用于制备相应的稀土苯基化合物，见式(4-25)。



$$3(C_6H_5)_2Hg+2Ln \xrightarrow[THF]{LnI_3} 2(C_6H_5)_3Ln+3Hg \quad (4\text{-}25)$$

$$Ln=Er,\ Tm$$

并发现 Er 与 Ph_3Bi 在 ErI_3 存在下也能得到相应的三苯基铒化合物。他们用此法成功地得到了化合物 $Ph_3Ln(THF)_3$ (Ln=Er,Tm)的单晶结构，其结构如图 4-12 所示。

它们均为单分子结构，稀土金属中心离子具有畸变的面式(*fac*-)八面体配位环境，Er-C(Ph)的平均键距为 0.2431nm，Tm-C(Ph) 平均键距为 0.2421nm，其差值与相应 Er^{3+} 与 Tm^{3+} 六配位的离子半径差值一致。面 Er-O(THE)及 Tm-O(THF)键距则认为稍长，而被归因于苯基的反位效应及可能的空间位阻。

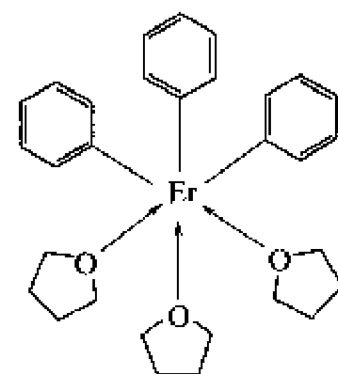


图 4-12　$Ph_3Ln(THF)_3$ 的结构

由于同一个合成反应有时并不能适用于整个镧系的所有元素芳

基化合物的合成，因此探索了不同的合成方法。例如已发现镱的萘基化合物 $C_{10}H_8Yb(THF)_2$ 很易与 Ph_2Hg 反应，形成含混合价态镱的化合物 $(THF)Ph_2Yb(M\text{-}Ph)_3Yb(THF)_3$ 及少量 $Ph_3Yb(THF)_3$[63]。另外，在 THF 溶液中将萘镱 $C_{10}H_8Yb(THF)_2$ 与 Ph_4Sn 反应得到的产物为 $(Ph_3Sn)_2Yb(THF)_4$ 和 $(Ph_3Sn)Yb(THF)_2(\mu\text{-}Ph)_3Yb(THF)_3$[65,66]，两种产物均已被测得单晶结构，后者的结构如图 4-13 所示。

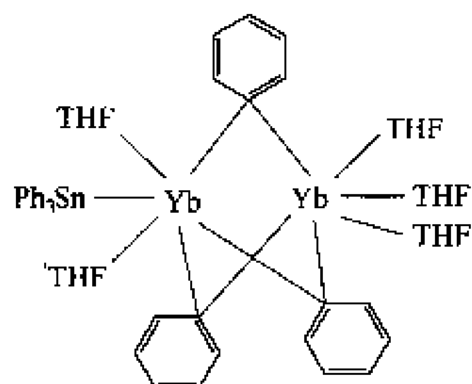


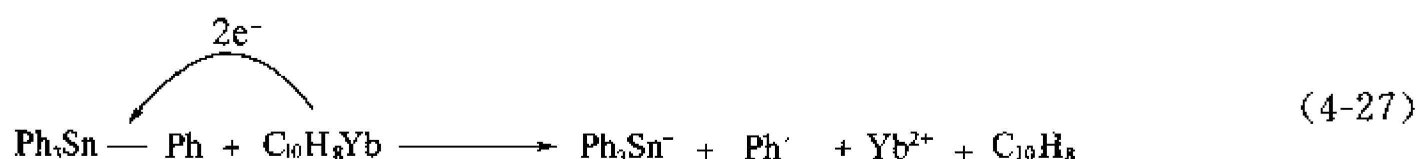
图 4-13 $(Ph_3Sn)Yb(THF)_2(\mu\text{-}Ph)_3Yb(THF)_3$ 的结构

这个双核配合物中，两个 Yb 通过 3 个苯基桥联，其中一个 Yb 原子与 Ph_3Sn 相连，Sn-Yb 键长为 0.338nm，每个 Yb 原子周围为畸变的八面体配位。该合成反应可用式(4-26)表示。



$$3Ph_4Sn+3C_{10}H_8Yb(THF)_2 \longrightarrow (Ph_3Sn)_2Yb(THF)_4+Ph_3SnYb(THF)_2(\mu\text{-}Ph)_3Yb(THF)_3 \quad (4\text{-}26)$$

反应一开始，从 $C_{10}H_8Yb(THF)_2$ 向 $SnPh_4$ 转移两个电子导致形成 Ph_3Sn^- 和 Ph^-，以及 Yb^{2+} 和游离萘。从而最后形成 $Ph_3SnYbSnPh_3$、$Ph_3SnYbPh$ 及 PhYbPh 类型的配合物。后两种物种相互结合，而生成产物，见式(4-27)。



$$Ph_3Sn—Ph + C_{10}H_8Yb \xrightarrow{2e^-} Ph_3Sn^- + Ph^- + Yb^{2+} + C_{10}H_8 \quad (4\text{-}27)$$

近几年来，为合成能测定单晶结构的较稳定的稀土金属芳基化合物大多采用大体积的取代苯基，利用位阻效应使其降低反应活性而稳定化。例如用有高度位阻要求的 2,6-二胩基苯基(Dmp)作 σ 配体[67]，将其锂盐 DmpLi 与 $YbCl_3$ 按 1∶1 摩尔比在 THF 中反应，当加入吡啶 (Py) 和 N-甲基咪唑 (N-MeIm) 在甲苯 (Tol) 中得到 $DmpYbCl_2(N\text{-}MeIm)_2(Py)(Tol)$，并已测得其单晶结构，其结构如图 4-14 所示。其中 Yb 为六配位。而 Yb-C 键距为 0.2447nm。另一方面，若采用 $YbCl_3$ 与 DmpLi 在 $KN(SiMe_3)_2$ 存在下的一锅法反应，也可得到较稳定的"ate"型配合物 $DmpYb[N(SiMe_3)_2](\mu\text{-}Cl)_2Li(THF)_2$，看来这类高度位阻的配体不仅可使强电正性的稀土金属-碳 σ 键化合物得以稳定化，而且还可能为这类稀土化合物在有机合成和均相催化中的应用创造新的途径。

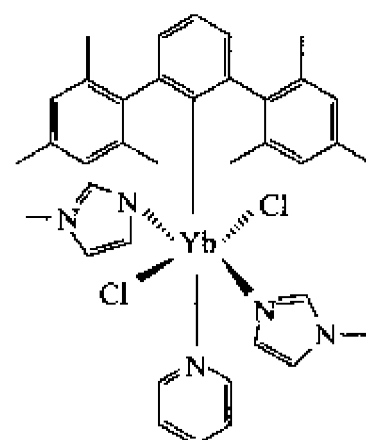
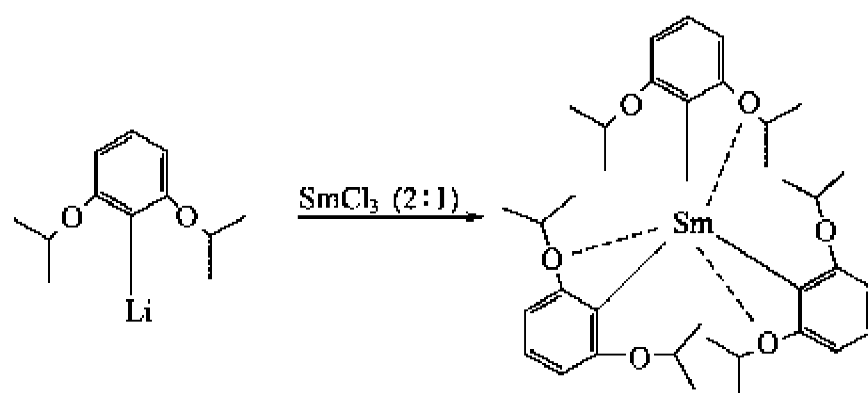


图 4-14 $DmpYbCl_2(N\text{-}MeIm)_2(Py)(Tol)$的结构

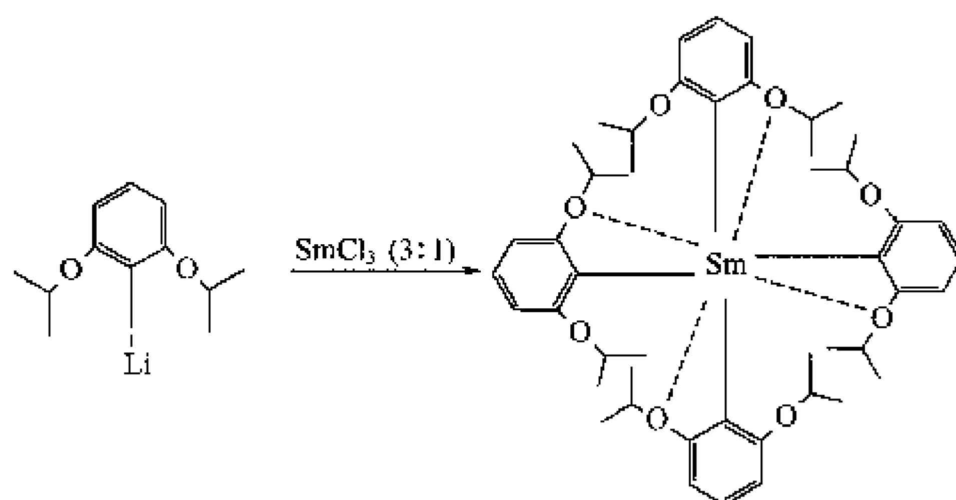
如果在大体积的取代苯基配体中引入含给予体原子的侧链，则由大体积配体的位阻效应加上侧链 Lewis 碱的进一步与稀土金属中心离子相结合，以提高其配位数。这两个因素的互相匹配就有可能使稀土金属芳基化合物得以稳定化，这类含给予体官能基侧链的三联苯基配体的稀土金属化合物是由 Rabe 等报道的[68]，他们将 2,6-二(邻甲氧苯基)苯基的锂盐 (DanipLi) 与 $LnCl_3$ 在 THF 中反应得到下列 3 个化合物，即 $[DanipYb(\mu_2\text{-}Cl)_2(\mu_3\text{-}Cl)Li(THF)]_2$ 和 $[DanipLn(\mu_3\text{-}Cl)_2(\mu_2\text{-}Cl)Li(THF)_2]_2$ (Ln＝Y，Sm)。X 射线结构分析表明它们均为中心对称的双聚分子，包含 3 个稀土金属离子、2 个锂原子及 6 个氯原子，通过配体中两个甲氧基氧的配位，稀土金属的表观配位数为 7。在 Yb 化合物中 Yb-C 键为 0.2388nm，显然要比相应的六配位的不含甲氧基取代基的化合物 $DmpYbCl_2(N\text{-}MeIm)_2$

(Py)要短。值得指出的是，尽管已合成得 Sm 的化合物，但用同样方法合成轻稀土金属钕的化合物却未能分离出纯化合物，考虑到对于相同配位数三价钕钐半径差仅 0.002nm，这表明这类大配体及侧链的共配位的几何构型与中心金属离子半径的匹配是十分重要的。

Yasnda 等[69]报道利用 2,6-异丙氧基苯基的锂盐[2,6-(^{i}PrO)$_2$C$_6$H$_3$]Li 与 $SmCl_3$ 在 THF 中反应，合成得[2,6-(^{i}PrO)$_2$C$_6$H$_3$]$_3$Sm（图式 4-14）及“ate”型配合物[2,6-(^{i}PrO)$_2$C$_6$H$_3$]$_4$SmLi(图式 4-15)，其中，“ate”型配合物被测得 X 射线衍射单晶结构。中心金属 Sm 是 9 配位的，4 个双齿异丙氧基苯基再加上一个 Li 原子，还有 3 个丙氧基与 Li 原子配位，剩下一个异丙氧基苯参与配位，Sm-C(苯基)平均键距为 0.260nm，是较长的。他们还用该配体的锂盐与 $YbCl_3$ 按 2 ∶ 1 摩尔比反应，将得到的中间体[2,6-(^{i}PrO)$_2$C$_6$H$_3$]$_2$YbCl 再与 LiCH(SiMe$_3$)$_2$ 反应，得到同时含 σ 烷基和 σ 芳基的化合物[2,6-(^{i}PrO)$_2$C$_6$H$_3$]$_2$Yb[μ-CH(SiMe$_3$)$_2$]$_2$Li。Yasuda 还将这些合成得的化合物用于 ε-已内酯、烷基异氰酸酯和甲基丙烯酸甲酯的催化聚合反应，发现[2,6-(^{i}PrO)$_2$C$_6$H$_3$]$_3$Sm 可在 0℃催化聚合正己基异氰酸酯，得到窄分子量分布的聚合物（$M_w/M_n=1.1\sim1.3$），但在室温下，则发生异氰酸酯的环三聚。而对 ε-已内酯可得到具有窄分于量分布的高聚物。但对甲基丙烯酸甲酯则无催化活性。对于“ate”型配合物[2,6-(^{i}PrO)$_2$C$_6$H$_3$]$_4$SmLi 能在温和条件（25℃）下引发 ε-已内酯的聚合，同时该化合物也能使甲基丙烯酸酯发生聚合，但产率和立体专属性很低。



图式 4-14 [2,6-(^{i}PrO)$_2$C$_6$H$_3$]$_3$Sm 的合成



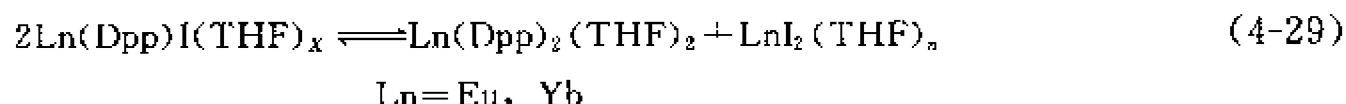
图式 4-15 “ate”型配合物[2,6-(^{i}PrO)$_2$C$_6$H$_3$]$_4$SmLi 的合成

早在 20 世纪 70 年代，ArLnX（Ln=Sm，Er，Yb；X 为卤素）型二价稀土金属类格氏试剂就已被制备，并开始被用于有机合成中，这类化合物在固态一般为卤桥连接的双聚体，在非极性溶剂中它们存在于 Schlenk 平衡中，见式(4-28)。



$$[RYbI]_2 \rightleftharpoons YbR_2 + YbI_2 \qquad (4\text{-}28)$$

这类试剂对各种亲电试剂表现出独特的活性，可用于有机合成中[70~72]。对于 ArLnX 型化合物（Ar 为芳基），Niemeyer 等人[73]报道利用大体积的配体 *m*-三联苯（2,6-$Ph_2C_6H_3$，Dpp）碘化物与相应的稀土金属在 THF 中的反应，分离制备得格氏试剂型单芳基卤化物 Yb(Dpp)I$(THF)_3$，而对于铕却只能得到二芳基化合物 Eu$(Dpp)_2(THF)_2$ 及 EuI_2 作为主要产物。他们认为这是由于化合物的溶解度不同造成类格氏试剂 Schlenk 型平衡的移动，见式(4-29)。



$$2Ln(Dpp)I(THF)_x \rightleftharpoons Ln(Dpp)_2(THF)_2 + LnI_2(THF)_n \qquad (4\text{-}29)$$

Ln＝Eu，Yb

他们测得 Yb(Dpp)I$(THF)_3$ 的晶体结构，其示意图如图 4-15 所示。

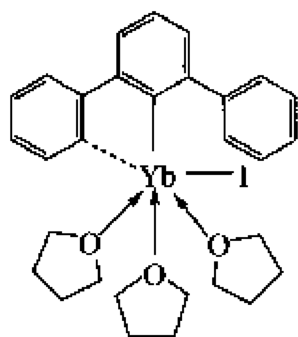


图 4-15 Yb(Dpp)I$(THF)_3$ 的结构

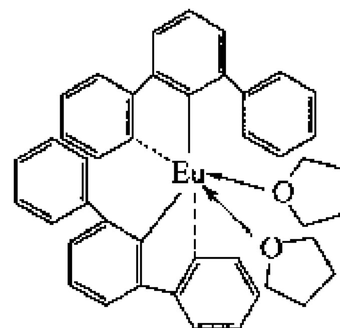


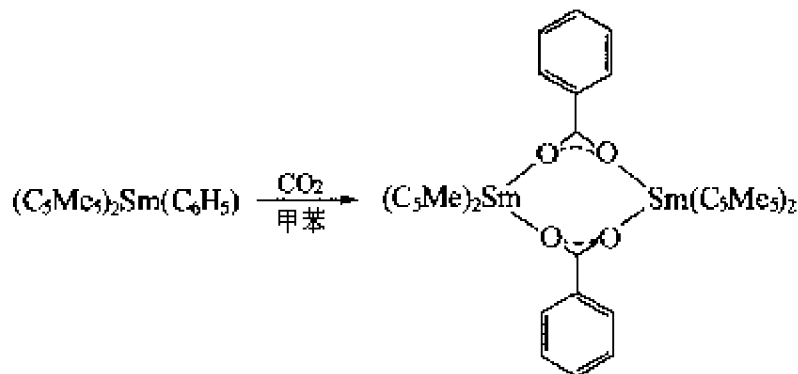
图 4-16 Eu$(Dpp)_2(THF)_2$ 的结构

中心金属离子 Yb 与一个芳基碳原子、一个端式碘及 3 个 THF 分子相结合，Yb-C 键距为 0.253nm，明显地要比相应三价 Yb 的三联苯基化合物中的 Yb(Ⅲ)-C(芳基)键距长[67]。晶体结构数据表明，由于 Yb 周围的畸变的四方锥配位环境，因而有足够的空间使中心金属 Yb 与邻位的苯基有弱作用。

Eu$(Dpp)_2(THF)_2$ 的结构为以 Eu 为中心的畸变的四面体配位，如图 4-16 所示。

Eu-C 键长为 0.2615nm，中心金属 Er 与两个邻位取代的苯基也存在一定的弱作用。他们同时还测得 DppI 与 Eu 反应的另一个产物二碘化铕，经 X 射线衍射结构分析表征为EuI_2 $(THF)_5$。

Evans 等人[37]曾研究了 CO_2 对于 $(C_5Me_5)_2Sm(C_6H_5)$ 在甲苯溶液中的插入反应（图式 4-16），产物为$[(C_5Me_5)_2Sm(\mu_2\text{-}O_2CC_6H_5)]_2$，从己烷中析出晶体，结构分析表明为双核结构。



图式 4-16 CO_2 对于$(C_5Me_5)_2Sm(C_6H_5)$在甲苯溶液中的插入反应

在 THF 中为单核结构，但未能得到单晶。

4.3.2 稀土金属萘基配合物及其插入反应

Bochkarev 等人[74]曾发现了由 LnI_2(Ln＝Sm，Eu，Yb)与萘基锂在 THF 中反应，可得到二价稀土金属萘配合物 $C_{10}H_8Ln(THF)_n$（n＝2～4）。这类化合物对于一些有机试剂和金属

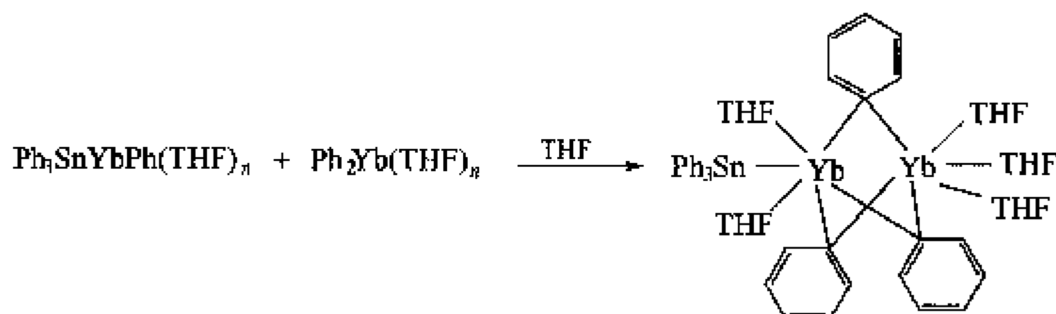
有机试剂具有很高的反应活性，见式(4-30)、式(4-31)、图式 4-17。



$$C_{10}H_8Yb(THF)_n + SnPh_4 \xrightarrow[-C_{10}H_8]{THF} Ph_3SnYbPh(THF)_n \quad (4\text{-}30)$$



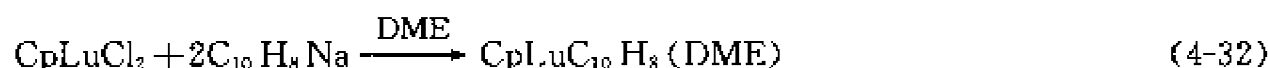
$$2Ph_3SnYbPh(THF)_n \xrightarrow{THF} (Ph_3Sn)_2Yb(THF)_4 + Ph_2Yb(THF)_n \quad (4\text{-}31)$$



图式 4-17 $Ph_3SnYbPh(THF)_n$ 与 $Ph_2Yb(THF)_n$ 的反应

这类反应可用于合成单核或双核稀土金属苯基化合物，及含 Ln-E 键（E=Si，Ge，Sn）的稀土金属有机化合物[75]。

Bochkarev 还测得了一个稀土金属萘配合物的单晶结构[76]，他们将萘基钠与 $CpLuCl_2(THF)_3$ 在 DME 中反应，得到茂基稀土金属萘配合物，见式(4-32)。



$$CpLuCl_2 + 2C_{10}H_8Na \xrightarrow{DME} CpLuC_{10}H_8(DME) \quad (4\text{-}32)$$

该化合物的单晶结构表明，中心金属除与茂环以 η^5 形式配位及与 DME 氧螯合外，还与萘以 $2\eta^2:\eta^1(2\sigma,\pi)$ 键合。与 Lu 键合的萘的一个六元环为非平面结构，如图 4-17 所示。

Lu-C(萘基)的两个 η^1-σ 键键距平均为 0.240nm，与通常的 Lu-C σ 键长相符，而 Lu 与萘基环一个 η^2-C ═C 双键的 Lu-C 键距平均值为 0.257nm，接近 Lu-Cp 键距（平均 0.260nm）。因而可证明稀土金属 Lu 按 σ 键及 π 键两种键合与萘配位。

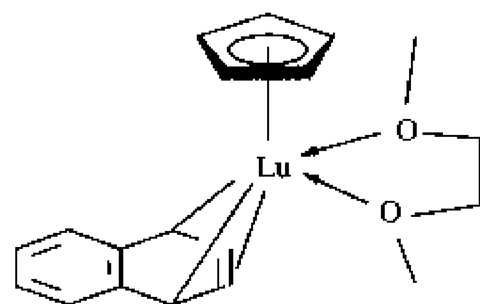
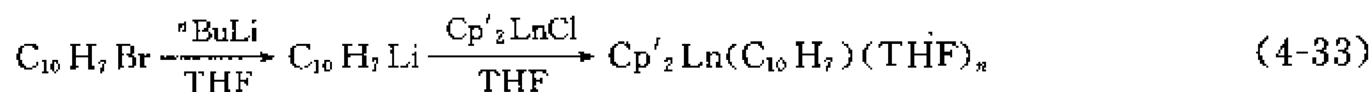


图 4-17 $CpLuC_{10}H_8$(DME)的单晶结构

与上述稀土金属萘配合物相反，η^1-萘基稀土金属化合物很少有研究报道，仅知的一个萘基化合物 $Cp_2Lu(\eta^1\text{-}C_{10}H_7)$是由 Protechenko 和 Schumann[77]从合成化合物$(Cp_2Ln)_2(C_{10}H_8)$的副反应中分离得到的，其反应性研究尚未见报道。为了进一步研究稀土金属萘基化合物的合成和反应性质。作者实验室[78]用 α-溴萘与正丁基锂反应制备成萘基锂盐。然后再与二茂稀土金属氯化物反应，合成含 Ln-C σ 键的稀土金属萘基化合物 $Cp_2Ln(Np)(THF)_n$，见式(4-33)。

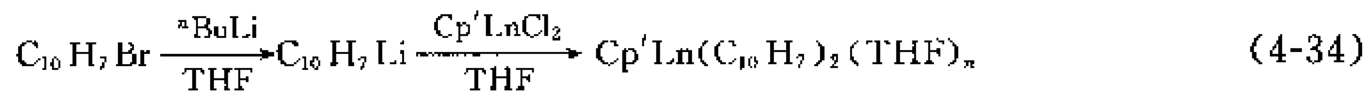


$$C_{10}H_7Br \xrightarrow[THF]{^nBuLi} C_{10}H_7Li \xrightarrow[THF]{Cp'_2LnCl} Cp'_2Ln(C_{10}H_7)(THF)_n \quad (4\text{-}33)$$



$Cp'=C_5H_4Me$；Ln=Gd，Dy，Y

而将萘基锂与单茂稀土金属二氯化物反应可得到相应的含茂基的稀土金属二萘基化合物，见式(4-34)。



$$C_{10}H_7Br \xrightarrow[THF]{^nBuLi} C_{10}H_7Li \xrightarrow[THF]{Cp'LnCl_2} Cp'Ln(C_{10}H_7)_2(THF)_n \quad (4\text{-}34)$$



$Cp'=C_5H_4Me$；Ln=Gd，Ho

由于未能分离得结构表征的稀土金属萘基化合物，作者改用连续反应，研究异氰酸酯对 Ln-C(Np) σ 键的插入反应产物，见式(4-35)。



$$Cp'_2LnNp + PhNCO \longrightarrow [Cp'_2LnOC(Np)NPh]_2 \quad (4\text{-}35)$$

$Cp'=C_5H_4Me$；Ln=Gd，Dy，Y

作者研究表明，异氰酸酯不与二茂稀土金属化合物$Cp'_2Ln(C_{10}H_7)$中的 Ln-C（π-Cp'）键发生反应，但能与 Ln-C(Np) σ 键发生插入反应，这些产物经元素分析及常规波谱表征，其中 Dy 的化合物$[Cp'_2Dy(OC(Np)NPh)]_2$的结构还进一步得到 X 射线单晶衍射结构证明[79]，如图 4-18 所示。

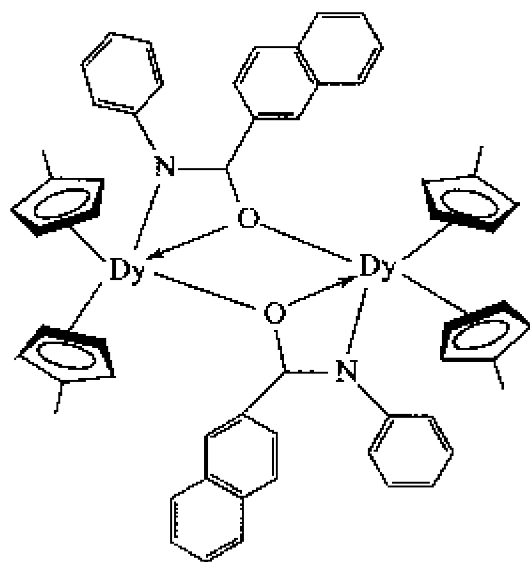
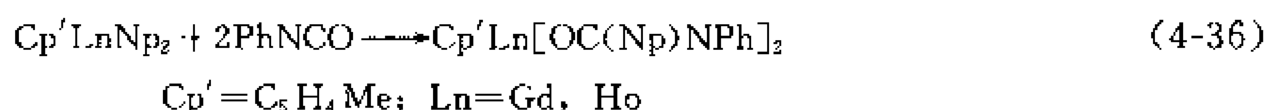


图 4-18 $[Cp'_2Dy(OC(Np)NPh)]_2$的结构

产物的结构表明，异氰酸酯单插入稀土萘基化合物中的 Ln-C(萘基)σ 键，形成非溶剂化的双核插入产物。过量的异氰酸酯不影响产物的性质，反应总是生成单插入产物。在中心对称的二聚体结构中，每个 Dy 中心原子以 η^5 形式与两个甲茂基键合，同时以 η^2 形式与[OC(Np)NPh]基配位，后者的氧原子与另一个 Dy 原子桥联。Dy-C(Cp')的平均键距为 0.267nm，与其他二茂镝氧配合物，例如$[Cp_2Dy(OC(Me){=}CHCH_3)]_2$相应的数值[80]非常接近。

对于 $Cp'Ln(Np)_2$ 型配合物与异氰酸酯的反应表明生成双插入产物，见式(4-36)。



$$Cp'LnNp_2+2PhNCO \longrightarrow Cp'Ln[OC(Np)NPh]_2 \qquad (4\text{-}36)$$

$Cp'=C_5H_4Me$；Ln=Gd，Ho

后续的研究表明，异硫氰酸苯酯也能与稀土金属萘基化合物发生插入反应。

4.4 含芳香性氮杂环配体稀土金属有机配合物

4.4.1 稀土金属吡唑基配合物

近年来，含吡唑基金属有机配合物的合成及其性质研究，越来越引起人们的浓厚兴趣。这主要是因为吡唑基配合物不仅具有一些新颖的结构特征和奇特的反应性质[81~86]，而且还是一类有重要潜在应用价值的新 MO 源[86~89]。为深入研究稀土金属吡唑基配合物的合成方法及其反应性质，作者课题组重点研究了三茂稀土金属配合物和 3,5-二甲基吡唑的反应特征，发现 3,5-二甲基吡唑和三茂稀土金属配合物(Cp_3Ln)反应时，可质解的茂基数目与对应环戊二烯的酸性强弱及镧系收缩效应密切相关。当 Cp 为甲基环戊二烯基时，对于所有稀土元素都能分步质解出一个或两个甲基环戊二烯基，分别生成相应的二茂型或单茂型稀土 3,5-二甲基吡唑基化合物$(C_5H_4CH_3)_{3-n}Ln(PzMe_2)_n$（Ln=Nd～Yb；n=1，2）[84,90,91]；但当 Cp 为环戊二烯基时，3,5-二甲基吡唑可摘取$(C_5H_5)_3Ln$分子中茂基的数目与镧系收缩效应有关。对于重稀土金属而言，3,5-二甲基吡唑仅能摘取$(C_5H_5)_3Yb$分子中一个茂基；而对于中稀土金属而言，$HPzMe_2$ 不仅能质解$(C_5H_5)_3Ln$中的两个茂基生成双吡唑基化合物[83]，而且还能质解全部茂基生成同配的三吡唑基稀土金属配合物[92]。推测这可能是由于随着 Ln^{3+} 离子半径的增大，Ln-C(η^5-C_5H_5)键的离子性特征增强所致。此外，还发现$(C_5H_5)Sm(PzMe_2)_2$易重排为$(C_5H_5)_3Sm$和$Sm(PzMe_2)_3$[83]，见式(4-37)～式(4-40)。



$$(C_5H_4Me)_3Ln+2HPzMe_2 \longrightarrow (C_5H_4Me)Ln(PzMe_2)_2+2C_5H_5Me \qquad (4\text{-}37)$$

Ln=Nd,Sm,Gd,Tb,Dy,Er,Yb,Y



$$(C_5H_5)_3Yb+2HPzMe_2 \longrightarrow (C_5H_5)_2Yb(PzMe_2)(HPzMe_2)+C_5H_6 \qquad (4\text{-}38)$$



$$(C_5H_5)_3Ln+2HPzMe_2 \longrightarrow (C_5H_5)Ln(PzMe_2)_2+2C_5H_6 \tag{4-39}$$



Ln=Dy,Ho,Y



$$2(C_5H_5)_3Y+6HPzMe_2 \longrightarrow [Y(\eta^2\text{-}PzMe_2)_2(\mu\text{-}PzMe_2)(\mu\text{-}THF)]_2+6C_5H_6 \tag{4-40}$$

目前文献上制备三吡唑基稀土金属化合物的方法主要有两种：一是利用无水 $LnCl_3$ 和吡唑基钠盐反应[93]；二是利用单质稀土金属在氧化剂 $Hg(C_6F_5)_2$ 存在下和吡唑反应[94]。前者的不足之处是易形成含外来氧配体的多核稀土金属配合物，如 $Ln_3(\mu\text{-}PzMe_2)_6(\eta^2\text{-}PzMe_2)_3(\mu_3\text{-}O)Na_2(THF)_2$ (Ln=Y,Ho,Yb,Lu)等，后者则拌有金属汞产生。用 $HPzMe_2$ 质解 $(C_5H_5)_3Y$ 中的茂基配体合成三吡唑基钇至少有两个优点：一是由于反应的副产物是易挥发性的环戊二烯，因此，产物分离提纯将更方便；二是三茂稀土金属化合物比含 σ 键的金属有机化合物容易合成和提纯。值得指出的是，对于重稀土金属而言，必须选择酸性弱的含给电子取代基环戊二烯基稀土金属化合物作起始原料，才有利于质解反应发生。进一步研究结果表明，吡唑基不仅是一个好的稳定基团，而且还可以赋予稀土金属有机化合物一些独特的反应性质，可以发生多种有趣的插入反应[83,84,95]。

4.4.2 稀土金属四唑基配合物

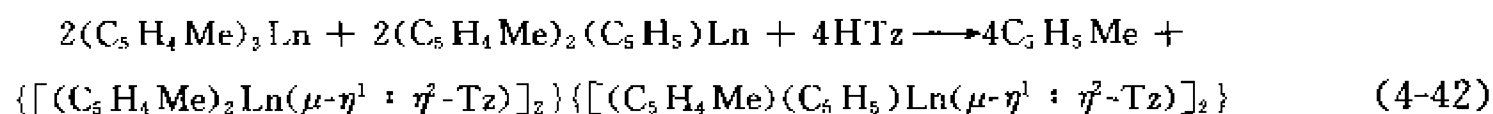
如何发展一些新的环戊二烯基替换体，以便能赋予稀土金属有机化合物一些新的结构特征、物理性质和反应性质，这已引起人们广泛注意。四唑基与环戊二烯基形貌相似，作为一种配体，具有一个有趣的配位现象。原则上，四唑基环上的每个氮原子都能与金属配位，氮原子的亲核性及其立体可适性可以通过合适的环取代基调变。已经发现四唑基能以多种形式配位，如单齿、双齿、1,2,4-三齿、η^5 配位等[96~98]。虽然具有这些迷人特性，但目前四唑配位化学的发展主要集中在主族和过渡金属元素，它们的稀土金属配合物则很少研究[99]。为了深入了解四唑基的成键性质，按式(4-41)～式(4-43)，作者合成了一系列二茂型稀土金属四唑基配合物，发现四唑基(Tz)能以一种新的 $\mu\text{-}\eta^1:\eta^2$ 方式与稀土金属离子配位。在三茂稀土金属化合物和四唑反应过程中，发现甲基环戊二烯基比环戊二烯基容易质解，对于混配型稀土金属镨化合物 $(C_5H_4Me)_2(C_5H_5)Ln$，首先被质解的是 C_5H_4Me 而非 C_5H_5。另外，对于轻稀土金属镨而言，所形成的产物不稳定，在室温下会重排为 $(C_5H_4Me)_3Pr$ 和 $(Tz)_3Pr$；而对应的重稀土金属只有在较高的温度下才会发生配体重排[100~101]。



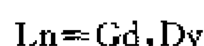
$$2(C_5H_4Me)_3Ln + 2HTz \longrightarrow [(C_5H_4Me)_2Ln(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-}Tz)]_2 + 2C_5H_5Me \tag{4-41}$$



Ln=Yb, Er, Y



$$2(C_5H_4Me)_3Ln + 2(C_5H_4Me)_2(C_5H_5)Ln + 4HTz \longrightarrow 4C_5H_5Me + \{[(C_5H_4Me)_2Ln(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-}Tz)]_2\}\{[(C_5H_4Me)(C_5H_5)Ln(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-}Tz)]_2\} \tag{4-42}$$



Ln=Gd,Dy



$$3[(C_5H_4Me)_2Ln(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-}Tz)]_2 \longrightarrow 4(C_5H_4Me)_3Ln + 2Tz_3Ln \tag{4-43}$$

4.4.3 稀土金属三唑基配合物

由于多核金属有机化合物具有许多重要的功能性质，因此，它们的合成一直吸引着人们

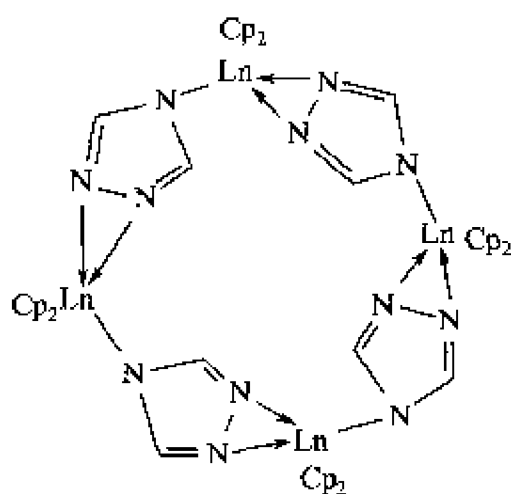
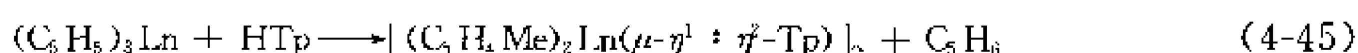
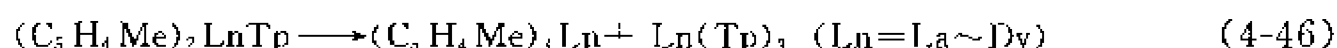


图 4-19 $[Cp_2LnTp]_n$ 的结构

浓厚的研究兴趣[102~103]。但是，目前有关多核茂基稀土金属有机化合物，特别是 Cp_2Ln 型的多核稀土金属有机化合物还报道较少[104]。为了深入研究配体性质对稀土金属有机化合物结构的影响，按下述反应，作者合成了 4 个环状多核稀土茂基化合物，并测定了它们的单晶结构。有趣的是，相同反应条件下，Cp_3Ln 和 1,2,4-三唑(Tp)反应，则形成配位聚合物 $[Cp_2LnTp]_n$（结构见图 4-19），后者不溶于 THF 等极性溶剂。这可能是环戊二烯基上甲基取代基产生的立体效应所致。热稳定性研究结果显示，在较高温度下，这两类化合物都会发生配体重排[105]，见式(4-44)～式(4-46)。


$$(C_5H_4Me)_3Ln + HTp \longrightarrow [(C_5H_4Me)_2Ln(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-}Tp)]_4 + C_5H_6 \qquad (4\text{-}44)$$


$$(C_5H_5)_3Ln + HTp \longrightarrow [(C_5H_4Me)_2Ln(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-}Tp)]_n + C_5H_6 \qquad (4\text{-}45)$$


$$(C_5H_4Me)_2LnTp \longrightarrow (C_5H_4Me)_3Ln + Ln(Tp)_3 \quad (Ln=La\sim Dy) \qquad (4\text{-}46)$$

4.5 取代环戊二烯基稀土金属有机配合物

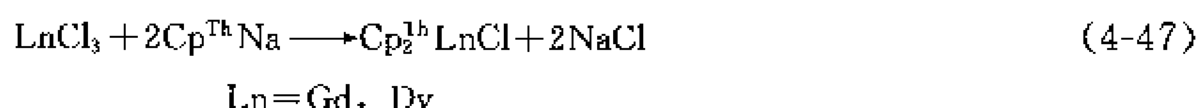
电子结构特点决定了稀土金属离子具有电正性高、半径大、配位数高（配位数一般为 8～12）和稀土金属-配体键的离子性强等特征，因此，稳定稀土金属有机配合物的理想配体之一是具有多电子、大位阻、多配位点的环戊二烯基(Cp)及其衍生物。据统计，目前所合成的稀土金属有机配合物 90% 以上含有茂基和取代茂基配体[106]，其中茂基稀土金属氯化物因 Ln-Cl 键具有较高的反应活性，是合成含 Ln-C、Ln-H、Ln-N、Ln-O 或 Ln-E（E = P、S、As、Ge、Sn、Si）键稀土金属有机衍生物的重要前体，被研究得最为广泛也最为深入[1]。但由于轻稀土金属比重稀土金属离子半径大，使得茂基轻稀土金属氯化物具有更大的配位不饱和性，热稳定性差，易于发生配体重排反应，从而严重影响了它们的反应性质和催化活性研究。因此，如何稳定茂基轻稀土金属氯化物已成为稀土金属有机化学中重要的研究课题。

近年来，除应用五甲基环戊二烯基及桥联双环戊二烯基作稳定化配体外[106~106]，人们还发现当茂环上引入功能取代基时，侧链取代基与中心金属离子形成的分子内螯合配位作用可以使化合物的稳定性大大提高，防止歧化反应的发生。对于轻稀土金属而言，这种稳定性的增加将有利于研究化合物的反应性质[109~118]。另外，与非功能取代茂基稀土金属有机配合物相比，分子内螯合配位作用还可以赋予这些化合物一些独特的物理性质、结构特征及反应性质。但值得注意的是，目前所研究的功能取代环戊二烯基稀土金属有机配合物绝大部分是侧链含 O[109~113]、N[114~118] 等强配位原子的基团。从软硬酸碱理论考虑，虽然 O、N 等硬 Lewis 碱配位原子与中心稀土金属离子形成的螯合作用强，更有利于提高稀土金属有机配合物的稳定性，但它的缺点是，若用这类化合物催化一些弱配位能力基质的反应时，则因该基质分子在与侧链配位原子竞争配位中，不能赢得中心金属离子上的空配位点，会使催化活性明显降低。

为了解决反应活性与稳定性之间的矛盾，近年来，人们试图用一些具有弱 Lewis 碱性的配位原子(如 P、S 原子)来替代具有强 Lewis 碱性的配位原子(O、N 原子)。研究表明，引入这些含有弱配位原子的侧链功能取代基的优点是，既可以保留分子内螯合配位作用对化合

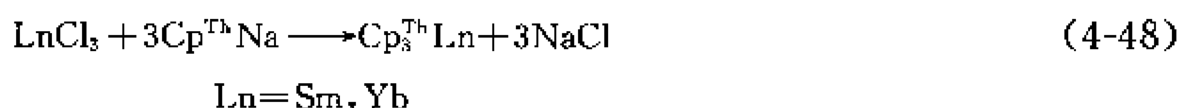
物稳定性和反应选择性的影响，同时又能保证催化过程中螯合配位原子容易离去，及时给出活性位，从而提高稀土金属有机配合物的催化活性，但这方面的研究目前还仅仅处于起步阶段[119]。为了进一步了解侧链硫原子的弱螯合配位作用对稀土金属有机配合物的结构、稳定性与化学性质的影响，作者合成了一系列乙硫基乙基取代环戊二烯基(Cp^{Th})稀土金属有机配合物 Cp^{Th}_2LnCl、Cp^{Th}_3Ln 和 Cp_2LnCp^{Th}。

首先，由无水三氯化物 $LnCl_3$ 与两倍物质的量 $Cp^{Th}Na$ 在 THF 中反应，可以高产率地制备 Cp^{Th}_2LnCl (Ln = Gd，Dy)，见式(4-47)。

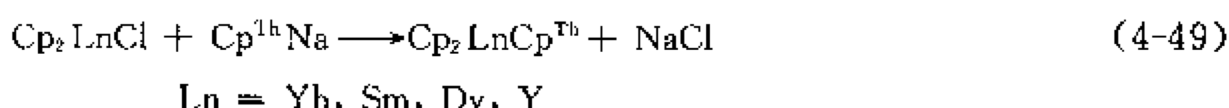


$$LnCl_3 + 2Cp^{Th}Na \longrightarrow Cp^{Th}_2LnCl + 2NaCl \quad (4\text{-}47)$$
$$Ln = Gd,\ Dy$$

进一步研究发现，过量的 $Cp^{Th}Na$ 与 $LnCl_3$ 反应，可以分离得到 Cp^{Th}_3Ln (Ln = Sm，Yb)。另外，由 $Cp^{Th}Na$ 与等量的 Cp_2LnCl 反应还可以合成对应混合茂配位稀土金属有机化合物 Cp_2LnCp^{Th} (Ln = Sm，Gd，Dy，Yb，Y)。



$$LnCl_3 + 3Cp^{Th}Na \longrightarrow Cp^{Th}_3Ln + 3NaCl \quad (4\text{-}48)$$
$$Ln = Sm, Yb$$



$$Cp_2LnCl + Cp^{Th}Na \longrightarrow Cp_2LnCp^{Th} + NaCl \quad (4\text{-}49)$$
$$Ln = Yb,\ Sm,\ Dy,\ Y$$

所有这些化合物均得到了元素分析、光谱和 X 射线单晶结构分析表征。结果显示，乙硫基乙基取代环戊二烯基侧链上的硫原子能与中心稀土金属离子形成稳定的分子内螯合配位作用，这种螯合配位作用的存在有利于满足稀土金属离子的配位饱和性，减少溶剂分子与稀土金属离子的作用，提高了取代茂基稀土金属有机配合物的稳定性[120]。

参 考 文 献

1 Schumann H, Meese-Marktscheffel J A, Esser L. Chem Rev, 1995, 95: 865
2 Edelmann F T. Angew Chem, Int Ed Engl, 1995, 34: 2466
3 Edelmann F T, Freckmann D M M, Schumann H. Chem Rev, 2002, 102: 1851
4 Tsutsui M, Ely N. J Am Chem Soc, 1975, 97: 3551
5 李毅，许肖龙等. 应用化学，1987，4 (5)：82
6 Mazzei A. Organometallics of f Element, 1979, 379
7 Evans W J, Mendows J H, Wayda A L, Hunter W E, Atwood J L. J Am Chem Soc, 1982, 104: 2008
8 Jeske G, Schock L E, Swepston P N, Schumann H, Mards T J. J Am Chem Soc, 1985, 107: 8091
9 黄祖恩，邱文杰，蔡瑞芳，庄善明，何世辉，范立，吕景德，盛月鸣，吴文玲. 化学学报，1986，44：817
10 邱文杰，黄祖恩，庄善明，吴文玲. 无机化学，1985，1 (10)：173
11 邱文杰，庄善明，黄祖恩，吴文玲. 复旦学报（自然科学版），1987，26 (1)：113.
12 Huang Z E, Chen M Q, Qiu W J, Wu W L. Inorg Chim Acta, 1987, 139: 203
13 Brunnelli M, Doggio S, Pedretti U, Lugli G. Inorg Chim Acta, 1987, 131: 281
14 Wu W L, Chen M Q, Zhou P. Organometallics, 1991, 10: 98
15 (a) 庄善明，黄祖恩，姚红宇. 复旦学报（自然科学版），1994，33 (1)：1
(b) 庄善明，邱文杰，黄祖恩. 复旦学报（自然科学版），1993，32 (2)：98
16 庄善明，吴文玲，黄罡. 无机化学学报，1992，8 (4)：407
17 庄善明，黄祖恩. 复旦学报（自然科学版），1993，32 (4)：377
18 庄善明，黄祖恩，高云. 无机化学学报，1994，10 (1)：90
19 庄善明，黄祖恩，高云. 有机化学，1994，14 (4)：376
20 庄善明，黄祖恩，姚红宇. 复旦学报（自然科学版），1998，37 (3)：238

21 张宏军，姚红宇，庄善明，黄祖恩．复旦学报（自然科学版），1999，38（1）：45

22 Evans W J. J Am Chem Soc，1990，112：2314.

23 Taube R，Windisch H，Görlitz F H，Schumann H. J Organomet Chem，1993，445：85

24 Taube R Windisch H. J Organomet Chem，1996，472：71

25 Taube R，Maiwald S，Sieler J. J Organomet Chem，1996，513：37

26 Taube R，Windisch H，Maiwald S，Hemlins H，Schamann H. J Organomet Chem，1996，513：49

27 Taube R，Windisch H，Weißenborn H，Hemling H，Schumann H. J Organomet Chem，1997，548：229

28 Taube R，Windisch H，Hemling H，Schumann H. J Organomet Chem，1998，555：201

29 Maiwald S，Taube R，Hemling H，Schumann H. J Organomet Chem，1998，552：195

30 Taube R，Maiwald S，Sieler J. J Organomet Chem，2001，621：327

31 黄祖恩，吴文玲等．未发表工作

32 Guo B S，Doubleday W，Cohem T. J Am Chem Soc，1987，109：4711

33 Arlman E J. J Catal，1966，5：178

34 Evans W J，Decoster D M，Greaves J. Organometallics，1996，15：3210

35 Gerald J，Schock C E，Swepston P N，Schumann H，Marks T J. J Am Chem Soc，1985，107：8103

36 Hamann-Gaudinet B，Namy J L，Kagan H B. J Organomet Chem，1998，567：39

37 Evans W J，Seibel Christopher A，Ziller J W，Doedens R J. Organometallics，1998，17：2103

38 Sato F，Gao Y，Iijima S，Urabe H. Inorg Chim Acta，1994，222：145

39 Tsutsumi K，Ogoshi S，Nishignchi S，Kurosawa H. J. Am. Chem. Soc，1998，120：1938

40 Heeres H J，Heeres A，Teuben J H. Organometallics，1990，9：1508

41 Hajela S，Schaefer W P，Bercaw J E. J Organomet Chem，1997，532：45

42 Makioka K，Koyama K，Nishiyama T，Takaki K，Tanignchi Y，Fujiwara Y. Tetrahedron Lett，1995，35：6283

43 Ihara E，Tanaka M，Yasuda H，Kanehisa N，Maruo T，Kai Y. J Organomet Chem，2000，613：26

44 阮如意．[学位论文]．上海：复旦大学，2002

45 Huang T M，Chen J T，Lee G H，Wang Y. Organometallics，1994，13：3657

46 Ruan R Y，Zhang J，Zhou X G，Cai R F. Chem Commun，2002，538

47 Cotton S A，Hart F A，Hursthouse M B，WeLch J A. J Chem Soc Chem Commun，1972，1225

48 Hart J A，Massey A G，Saran M S. J Organomet Chem，1972，21（1）：147

49 黄祖恩，黄伟．高等学校化学学报，1990，11（9）：1022

50 黄祖恩，吴新和．无机化学学报，1990，6（3）：353

51 黄祖恩，马佩莲．中国稀土学报，1991，9（2）：179

52 黄祖恩，王绍刚，吴新和，蔡瑞芳，卫景德．复旦学报（自然科学版），1992，31（1）：1

53 卫景德，蔡瑞芳，黄祖恩，吴新和，刘海生．复旦学报（自然科学版），1992，31（4）：468

54 刘二保，蔡瑞芳，黄祖恩，卫景德，刘志．应用化学，1995，12（3）：73

55 马佩莲．[学位论文]．上海：复旦大学，1989

56 Lin G Y，Jin Z S，Zhang Y M，Chen W Q. J Organomet Chem，1990，396：307

57 Deacon G B，Vince D G. J Organomet Chem，1976，112：C1

58 Deacon G B，Raverty W D，Vince D G. J Organomet Chem，1977，135：103

59 Deacon G B，Newnham R H. Aust J Chem，1985，38：1757

60 Deacon G B，Feng T，Mackinnon P，Newnham R H，Nickel S，Skelton B W，White A H. Aust J Chem，1993，46：387

61 Cosgriff J E，Decon G B. Angew Chem Int Ed Engl，1998，37：286

62 Forsyth C M，Deacon G B. Organometallics，2000，19（7）：1205

63 Bochkarev L N，Stepantsera T A，Zakharov L N，Fukin G K，Yanovsky A I，Struchkov Y T. Organometallics，1995，14（5）：2127

64 Biegjarev M N，Khramerkov V V，Radkov Yu F，Zakharov L N，Struchkov Yu T. J Organomet Chem，1992，429：27

65 Bochkarev M N，Khramenkov V V，Rad'kov Yu F，Zakharov L N，Struchkov Yu T. J Organomet Chem，1991，

408: 329
66 Bochkarev M N, Khramenkov V V, Rad'kov Yu F, Zakharov L N, Struchkov Yu T. J Organomet Chem, 1991, 421: 29
67 Rabe G M, Strissel C S, Liable-Sands L M, Concolino T E, Rheingold A L. Inorg Chem, 1999, 38: 3446
68 Rabe G M, Bernbe C D, Yap G P A. Inorg Chem, 2001, 40, 4780
69 Ihara E, Adachi Y, Yasuda H, Hashimoto H, Kanehisa N, Kai Y. J Organomet Chem, 1998, 569: 147
70 Syutkina O P, Rybakova L. F.; Petrov E. S.; Beletskaya I. P. J Organomet Chem, 1985, 280: C67
71 Fukuzawa S, Fujinami T, Sakai S. J Chem Soc Chem Commun, 1986, 475
72 Jin W S, Makioka Y, Kitamura T, Fujiwara Y. Chem Commun, 1999, 955
73 Heckmann G, Niemeyer M. J Am Chem Soc, 2000, 122: 4227
74 Bochkarev M N, Khramenkov V V, Rad'kov Yu F, Zakharov L N, Struchkov Yu T. J Organomet Chem, 1991, 421: 29
75 akharov L N, Struchkov Y T. J Organomet Chem, 1997, 536~537: 65
76 Protchenko A V, Zakharov L N, Bochkarev M N. J Oganomet Chem, 1993, 447: 209
77 Protchenko A V, Fedorova E A, Bochkartv M N, Schumann H, Loebel J, Koctokkohn G. Buss Chem Bulletin, 1994, 43: 1916
78 张丽蓓.[学位论文]. 上海: 复旦大学, 2001
79 Zhou X G, Zhang L B, Zhu M, Cai R F, Weng L H, Huang E X, Wu Q J. Organometallics, 2001, 20: 5700
80 Wu Z Z, Xu Z, You X Z, Zhou X G, Huang X Y. J Organomet Chem, 1994, 483: 107
81 Perera J R, Heeg M J, Schlegel H B, J Am Chem Soc, 1999, 121: 4536
82 Deacon G B, Delbridge E E, Skelton B W. Angew Chem Int Ed, 1998, 37: 2251
83 Zhou X G, Huang Z E, Cai R F, Zhang L B, Zhang L X, Huang X Y. Organometallics, 1999, 18: 4128
84 Zhou X G, Ma H Z, Huang X Y, You X Z. J Chem Soc Chem Commun, 1995, 2483
85 Sola E, Bakhmutov V I, Torres F, et al. Organometallics, 1998, 17: 683
86 Schumann H, Loebel J, Pickardt J, Qian C, Xie Z. Organometallics, 1991, 10: 215
87 Pfeitter D, Heeg M T, Winter C H. Angew Chem Int Ed, 1998, 37: 2517
88 Cosgriff J E, Deacon G B. Angew Chem Int Ed, 1998, 37: 286
89 Guzei I A, Baboul A G, Yap G P A. J Am Chem Soc, 1997, 119: 3387
90 Zhou X G, Ma W W, Huang Z E, Cai R F, You X Z, Huang X Y. J Organomet Chem, 1997, 545~546: 309
91 Zhou X G, Huang Z E, Cai R F, Zhang L B, Liu Y. J Synth React Inorg Met-Org Chem, 2000, 30: 649
92 Zhou X G, Zhang L B, Yuan R Y, Zhang L X, Cai R F, Weng L H. Chinese Sci Bull, 2001, 46: 723
93 Schumann H, Lee P R, Loebel J. Angew Chem Int Ed Engl, 1989, 28: 1033
94 Cosgriff J E, Deacon G B, Fallon G D. Angew Chem Int Ed Engl, 1993, 32: 874
95 Zhang J., Cai R F, Weng L H, Zhou X G. Organometallics, 2003, 22, 5385
96 (a) Moore D S, Robinson S D. Adv Inorg Chem, 1988, 32: 171 (b) Steel P J. Coord Chem Rev, 1990, 106: 227
97 Guilard R, Jagerovic N, Tabard A, Richard P, Courthaudon L, Louat A, Lecomte C, Kadish K M. Inorg Chem, 1991, 30: 16
98 Oro L A, Pilillos M T, Tejel C, Apreda M C, Foces-Foces C, Cano F H. J Chem Soc Dalton Trans, 1988, 1927
99 Evans W J, Drummond D K, Hughes L A, Zhang H N, Atwood J L. Polyhedron, 1988, 7: 1693
100 Zhou X G, Huang Z E, Cai R F, Zhang L X, Huang X Y. J Organomet Chem, 1998, 563: 101
101 Zhou X G, Zhang L X, Huang Z E, Cai R F, Huang X Y. Synth React Inorg Met-Org Chem, 2000, 30: 965
102 Green M L, Qin J G, O' Hare D. J Organomet Chem, 1988, 358: 375
103 Maners I. Adv Organomet Chem, 1995, 37: 131
104 Anwander R. Angew Chem Int Ed, 1998, 37: 599
105 周锡庚等. 未发表的结果
106 Edelmann F T. Top Curr Chem, 1996, 179: 247
107 Qian C T, Zhu C J. Chinese J Chem, 2002, 20: 519

108 Schaverien C J. Organometallics, 1994, 13: 69
109 Deng D, Li B, Qian C. Polyhedron, 1990, 12: 1453
110 邓道利，胡纪全，钱长涛. 科学通报，1990，37：638
111 Deng D. Qian C, Wu G, Zheng P. J Chem Soc Chem Commun, 1990, 880
112 Qian C T, Wang B, Deng D L, Hu J Q, Chen J, Wu G, Zheng P J. Inorg Chem, 1994, 33: 3382
113 Wang B, Deng D L. Qian C T. New J Chem, 1995, 19: 515
114 Anwander R, Herrmann W A, Scherer W, Munck F C. J Organomet Chem, 1993, 462: 163
115 Schumann H, Rosenthal E C E, Demtschuk J, Molander G A. Organometallics, 1998, 17: 5324
116 Schumann H, Erbstein F, Demtschuk J, Weimann R. Z Anorg Allg Chem, 1999, 625: 1457
117 Schumann H, Rosenthal E C E, Demtschuk J, Mühle S. Z Anorg Allg Chem, 2000, 626: 2161
118 Fedushkin I L, Dechert S, Schumann H. Organometallics, 2000, 19: 4066
119 Schumann H, Hermann K, Demtschuk J, Muhle S H. Z Anorg Allg Chem, 1999, 625: 1107
120 Zhang L B, Zhu M, Cai R F, Zhou X G. in preparing manuscript

第 5 章　环辛四烯基和戊二烯基稀土金属有机配合物的合成

5.1　引言

环辛四烯基稀土金属化合物 $Ln(C_8H_8)$（Ln = Eu，Yb）早在 1969 年就由 Hayes 和 Thomas[1,2]首次报道，见式（5-1）。



$$Ln + C_8H_8 \xrightarrow{\text{液氨}} Ln(C_8H_8) \quad (5\text{-}1)$$

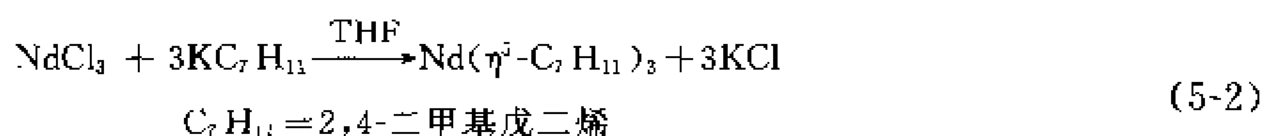
$$Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Tb^{[3]}$$

1970 年 Mares 等制备了 $K[Ln(C_8H_8)_2]$ 配合物。1973 年 Hodgson 等得到了 $K[Ln(C_8H_8)_2]$（Ln = Y，La，Gd）[4]配合物。1976 年 Westerhof 和 Delicfde Meijer 合成了 $K[Sc(C_8H_8)_2]$[5]配合物。

此后，环辛四烯基稀土金属配合物的合成经历过一段停滞后，近年来有关其研究不断地增加，尤其是在环辛四烯基两价稀土金属配合物、环辛四烯基与其他配体混配位稀土金属配合物和取代环辛四烯基稀土金属配合物的合成和结构测定方面的研究，都有很大的发展。

在稀土金属有机化学中，戊二烯基配体的结构与环戊二烯基配体相似，故有开环环戊二烯之称，或其金属有机配合物有开环茂金属有机配合物之称。

1982 年，Ernst 首次合成了三(2,4-二甲基戊二烯基钕配合物)[6]，见式(5-2)。用无水三氯化钕在四氢呋喃中与 2,4-二甲基戊二烯基钾反应。



$$NdCl_3 + 3KC_7H_{11} \xrightarrow{THF} Nd(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_3 + 3KCl \quad (5\text{-}2)$$

$$C_7H_{11} = 2,4\text{-二甲基戊二烯}$$

产物为亮绿色晶体，X 射线衍射单晶结构分析表明三个配体是以 η^5 配位与中心离子相接的。此后，逐渐合成了二配位或单配位稀土金属配合物，并使戊二烯基配体的金属有机配合物的合成得到了很大的发展。

5.2　均配环辛四烯基稀土金属有机配合物

5.2.1　环辛四烯钾盐的合成和结构

环辛四烯钾盐是合成环辛四烯基稀土金属配合物的主要中间体[7~10]。虽然它的锂和钠配合物已有较多的报道，但相对来说，其钾盐报道较少。1988 年作者首次报道了[11]环辛四烯钾的单晶结构。

其制备方法是在氮气中将环辛四烯溶于四氢呋喃(THF)中，并向此溶液加入金属钾块，在室温进行反应。反应完成后，冷冻反应溶液析出环辛四烯钾晶体，用于X射线晶体结构测定。晶体结构测定结果表明，环辛四烯钾（$K_2C_8H_8$）·3THF具有图5-1所示的结构。

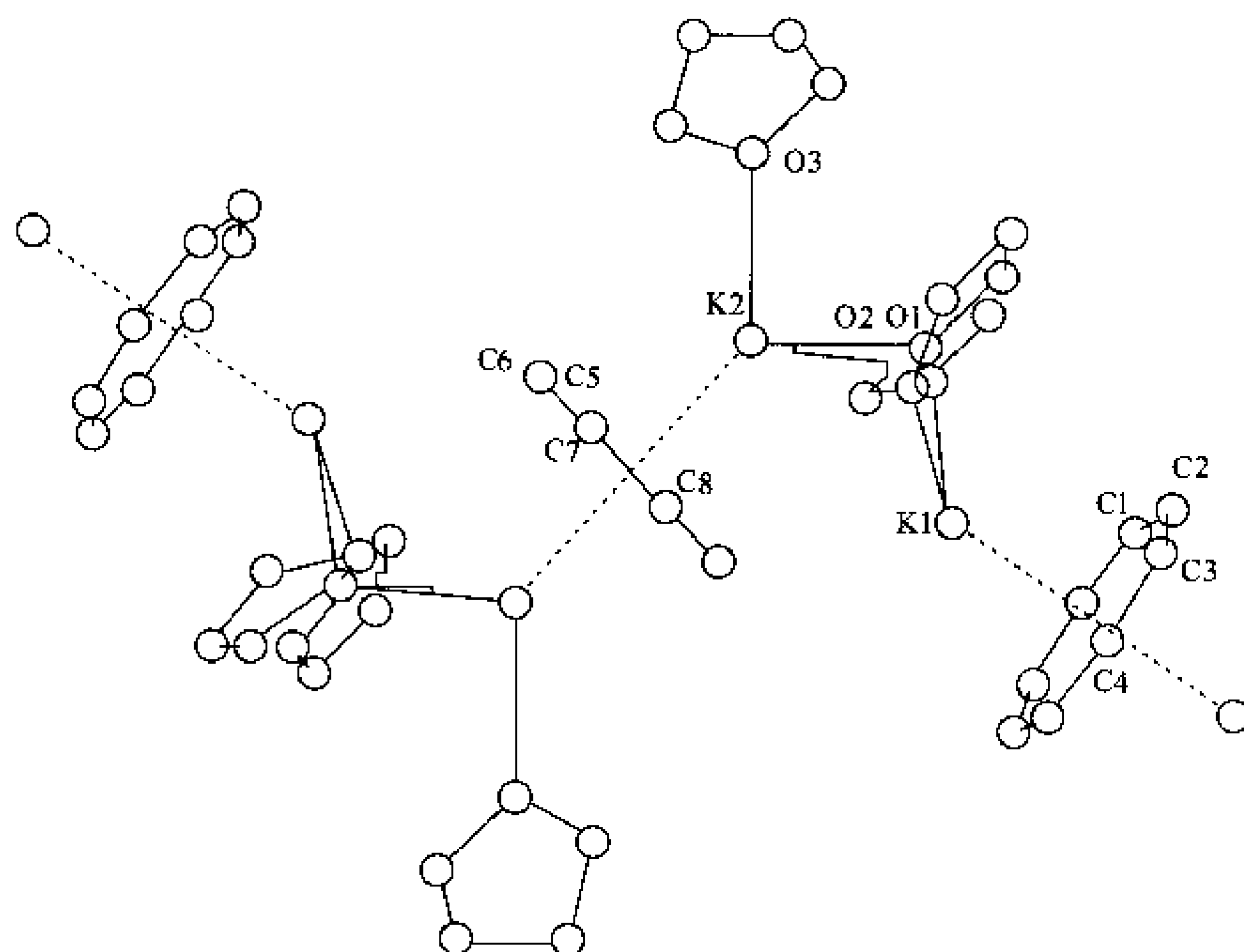


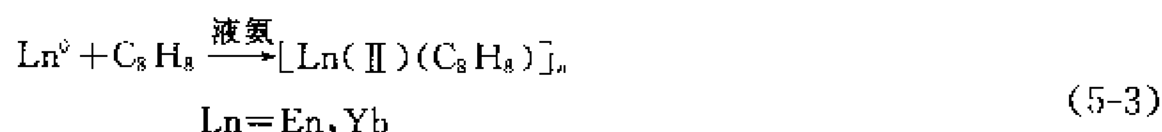
图5-1 环辛四烯钾（$K_2C_8H_8$）·3THF的晶体结构

环辛四烯以 η^8 方式与 K^+ 离子配位。结构的主体骨架是钾原子组成的折叠链。在链中两个中心对称的钾原子由环辛四烯环桥联，而两个非对称的钾原子是由四氢呋喃分子中的两个氧原子桥联的，并在钾原子K2上还有一个四氢呋喃分子与其配位。

5.2.2 二价稀土金属有机配合物

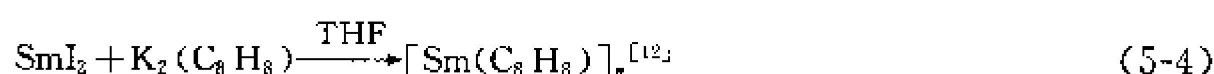
二价稀土金属环辛四烯配合物 $Ln(C_8H_8)$（Ln＝Eu，Yb）早在1969年已见报道[11]。后来环辛四烯基二价配合物的合成研究处于停滞状态，近年来这种研究有显著增加。环辛四烯是大环平面共轭配体，对环戊二烯配体来说，是一种特有价值的替代物，这一稀土金属有机化学领域将出现很多有意义的结果。

环辛四烯基稀土金属(Ⅱ)配合物可采用零价稀土金属(Ln＝Eu，Yb)在液氨中与环辛四烯反应制得，见式(5-3)。



$$Ln^0 + C_8H_8 \xrightarrow{\text{液氨}} [Ln(\text{II})(C_8H_8)]_n \quad Ln = En, Yb \qquad (5\text{-}3)$$

金属铕和镱溶于液氨中形成深蓝色溶液，环辛四烯与溶液中金属反应生成 $Ln(C_8H_8)$（Ln＝Eu，Yb）。产物铕配合物为橙黄色，镱配合物为粉红色，对空气很敏感，不溶于一般有机溶剂（如已烷、苯、甲苯、乙醚），其性质说明，固态产物是多聚体。一个更直接的合成法见式（5-4）。



$$SmI_2 + K_2(C_8H_8) \xrightarrow{THF} [Sm(C_8H_8)]_n{}^{[12]} \qquad (5\text{-}4)$$

由于产物在极性较大的溶剂（四氢呋喃、二氧六环、吡啶、四甲基乙二胺和乙腈）中有一定的溶解度，$[Yb(C_8H_8)]_n$ 与吡啶作用可形成可溶的单体 $(C_8H_8)Yb(C_5H_5N)_3$，已由X

射线结构分析所证实[13]（图 5-2）。

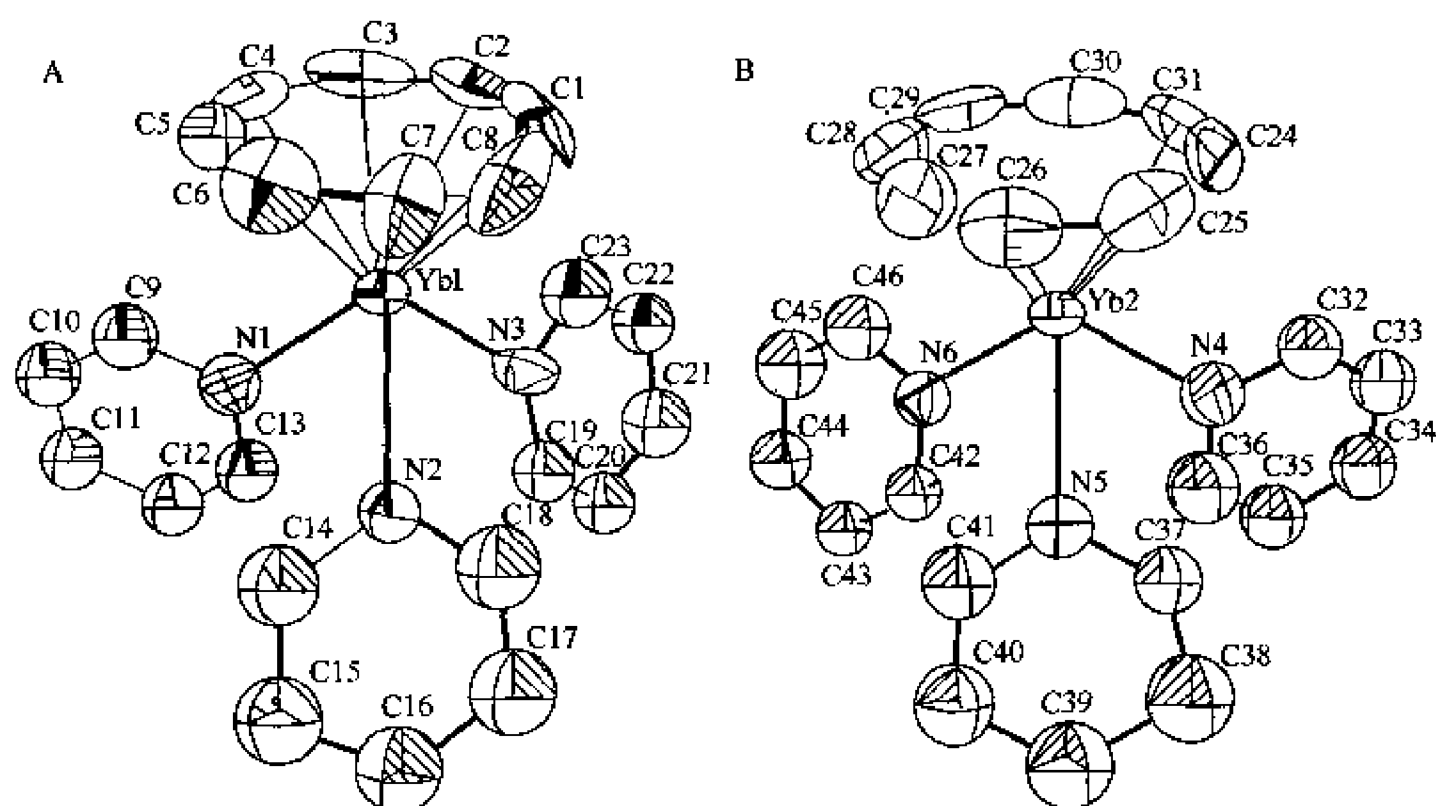
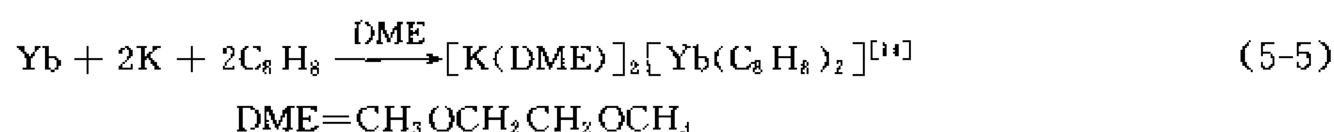


图 5-2　配合物$(C_8H_8)Yb(C_5H_5N)_3$的晶体结构(A 和 B)

双环辛四烯基稀土金属(Ⅱ)钾盐配合物通常采用金属镱和钾与环辛四烯反应，见式(5-5)。



$$Yb + 2K + 2C_8H_8 \xrightarrow{DME} [K(DME)]_2[Yb(C_8H_8)_2]^{[14]} \quad (5\text{-}5)$$

$$DME = CH_3OCH_2CH_2OCH_3$$

制得的产物 $[K(DME)]_2[Yb(C_8H_8)_2]$ 为橙黄色，其 X 射线衍射晶体结构如图 5-3 所示。

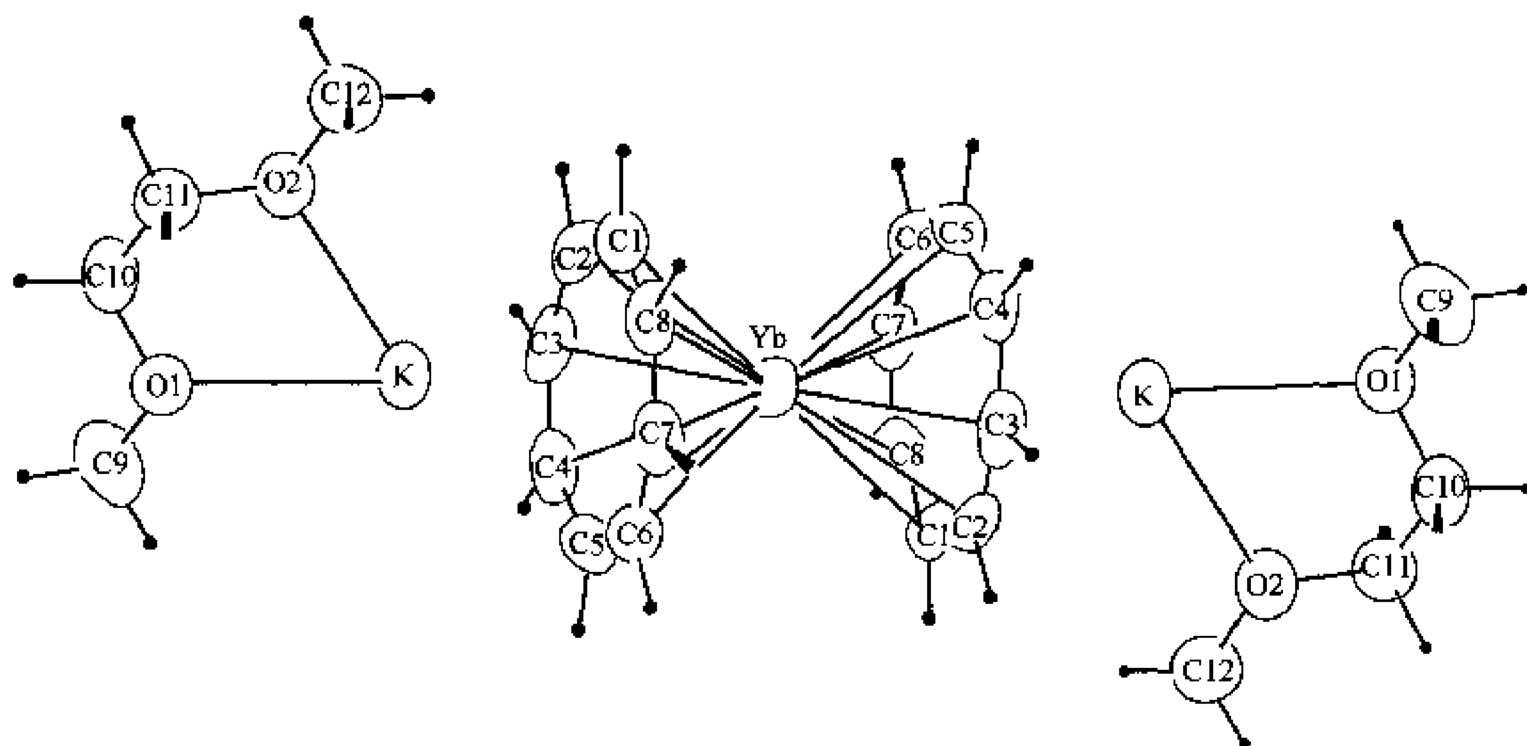


图 5-3　配合物$[K(DME)]_2[Yb(C_8H_8)_2]$的晶体结构

如果在二甲氧基乙醚 $[(CH_3OCH_2CH_2)_2O]$ 存在下，同样可制得 $[K(CH_3OCH_2CH_2)_2O]_2[Yb(C_8H_8)_2]$ 蓝色产物，并测定了其晶体结构[15]。

1995 年 Evans 等利用 $Eu_3(OCMe_3)_7Cl_2(THF)_2$ 与 $K_2C_8H_8$ 在甲苯反应，见式（5-6），得到樱红色产物[16]，其晶体结构见图 5-4。



$$Eu_3(OCMe_3)_7Cl_2(THF)_2 + K_2C_8H_8 \xrightarrow{\text{甲苯}} [K(THF)_3(\mu\text{-}C_8H_8)]_2Eu \quad (5\text{-}6)$$

晶体结构测定表明，这类配合物的分子中两个 η^8 配位的环辛四烯基平面近似于平行，

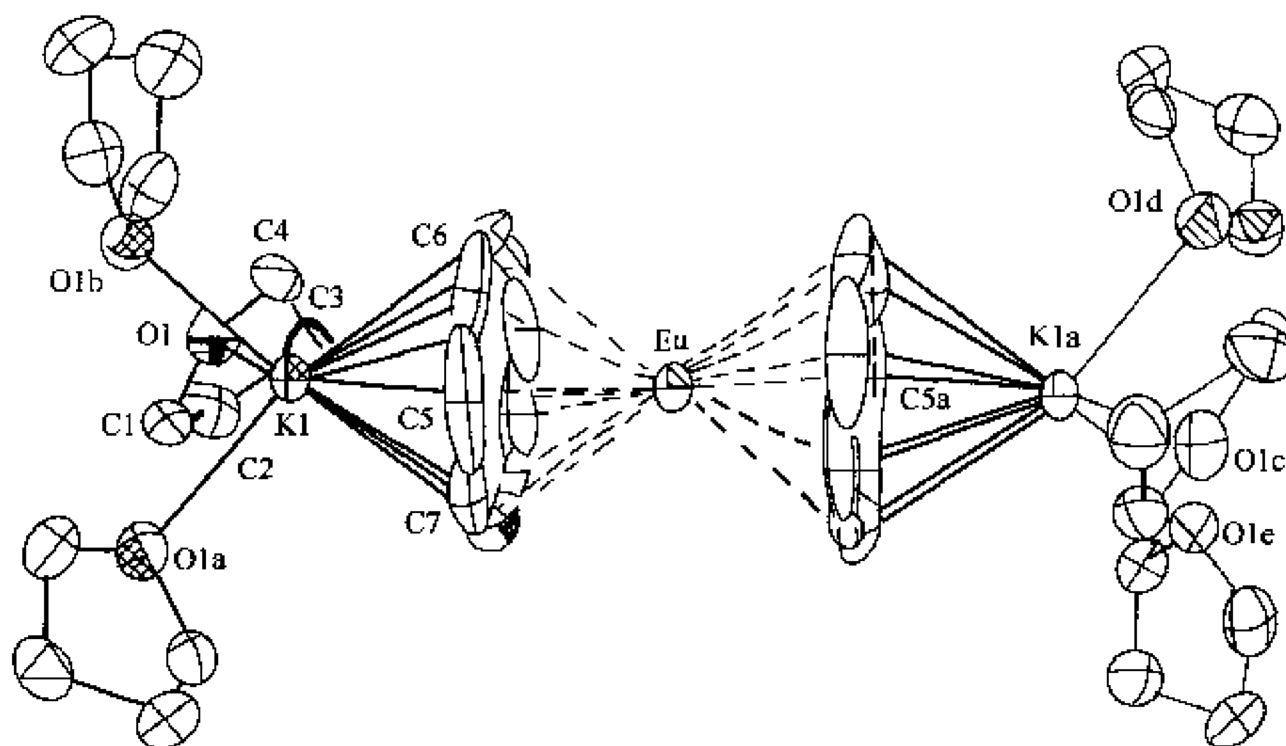
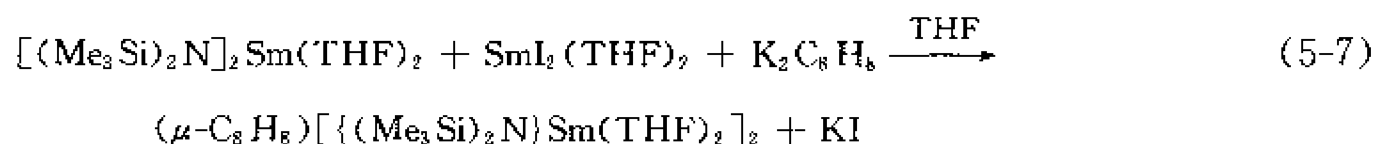


图 5-4 配合物$\{(THF)_3K[\mu\text{-}(\eta^8:\eta^8\text{-}C_8H_8)]\}_2Eu(\text{Ⅱ})$的晶体结构

对称性高，形成夹心结构。

2001 年，Evans 报道了一种不含钾离子的环辛四烯基双核二价稀土金属有机化合物$(\mu\text{-}C_8H_8)[\{(Me_3Si)_2N\}Sm(THF)_2]_2$[17]，呈深蓝绿色，不溶于芳烃中，其合成反应见式(5-7)。



$$[(Me_3Si)_2N]_2Sm(THF)_2 + SmI_2(THF)_2 + K_2C_8H_8 \xrightarrow{THF} (\mu\text{-}C_8H_8)[\{(Me_3Si)_2N\}Sm(THF)_2]_2 + KI \tag{5-7}$$

收率在 80%以上，并测定了其晶体结构。在分子结构中有两个$[\{(Me_3Si)_2N\}Sm(THF)_2]^+$

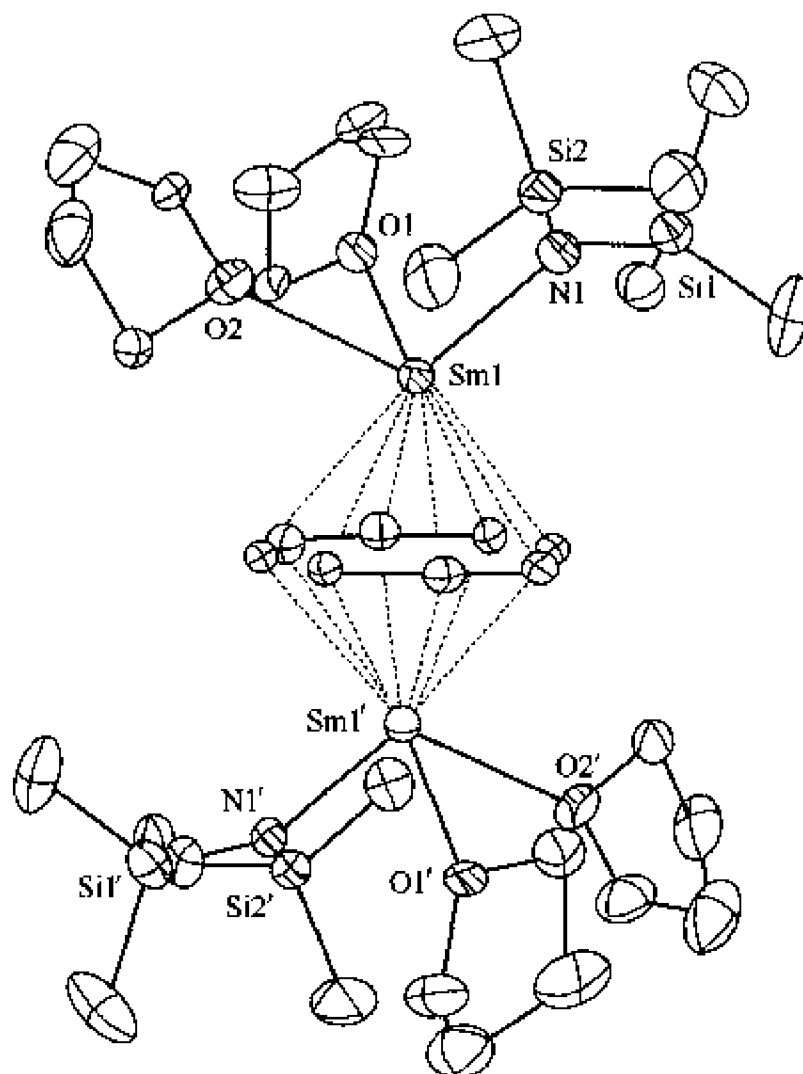


图 5-5 配合物$(\mu\text{-}C_8H_8)[\{(Me_3Si)_2N\}Sm(THF)_2]_2$的晶体结构

阴离子和一个平面 $(C_8H_8)^{2-}$ 阴离子环，两个一价阴离子将一个二价阴离子夹在中间，两个Sm原子与 $(C_8H_8)^{2-}$ 阴离子形成一种八角双锥体（图5-5）。

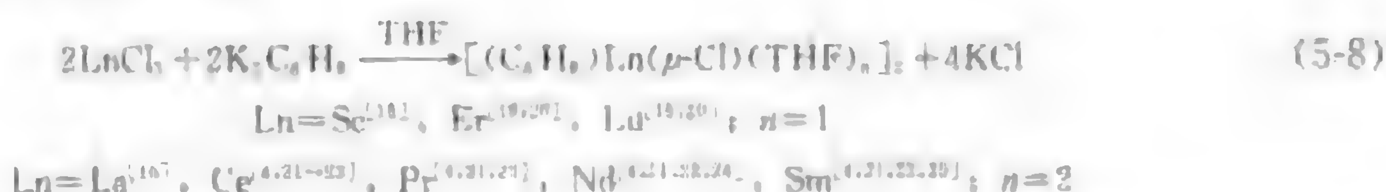
5.2.3 三价稀土金属有机配合物

环辛四烯基稀土金属(Ⅲ)有机配合物已见报道的数量和种类很多。在本节中主要叙述环辛四烯基稀土金属氯化物和碘化物，含稀土金属-碳键、稀土金属-氮键、稀土金属-氧键和稀土金属-硫键的配合物以及双配位和多配位环辛四烯基稀土金属配合物的合成和结构。

5.2.3.1 三价稀土金属氯化物和碘化物

典型单环辛四烯基稀土金属卤化物是二聚体 $[(C_8H_8)Ln(\mu\text{-}Cl)(THF)_n]_2$，这是制备其他环辛四烯基夹心稀土金属配合物的前体。

合成单环辛四烯基稀土金属氯化物，通常采用无水氯化稀土金属与 $K_2C_8H_8$ 以1∶1摩尔比反应，见式(5-8)。



$$2LnCl_3 + 2K_2C_8H_8 \xrightarrow{THF} [(C_8H_8)Ln(\mu\text{-}Cl)(THF)_n]_2 + 4KCl \tag{5-8}$$

Ln=Sc[18]、Er[19,20]、Lu[19,20]；$n=1$

Ln=La[16]、Ce[4,21~23]、Pr[4,21,23]、Nd[4,21,23,24]、Sm[4,21,23,25]；$n=2$

所得产物用THF萃取结晶纯化。

Sc配合物为黄色，Er配合物为粉红色，Lu配合物为白色，分子中每个稀土金属离子有1个配位的THF分子。

La配合物为黄色，Ce配合物为黄绿色，Pr配合物为淡绿色，Nd配合物为亮绿色，Sm配合物为紫色，分子中每个稀土金属离子有两个配位THF分子。其中Ce配合物、Pr配合物、Nd配合物和Sm配合物有晶体结构的测定结果，$[(C_8H_8)Ce(\mu\text{-}Cl)(THF)_2]_2$ 的晶体结构见图5-6。

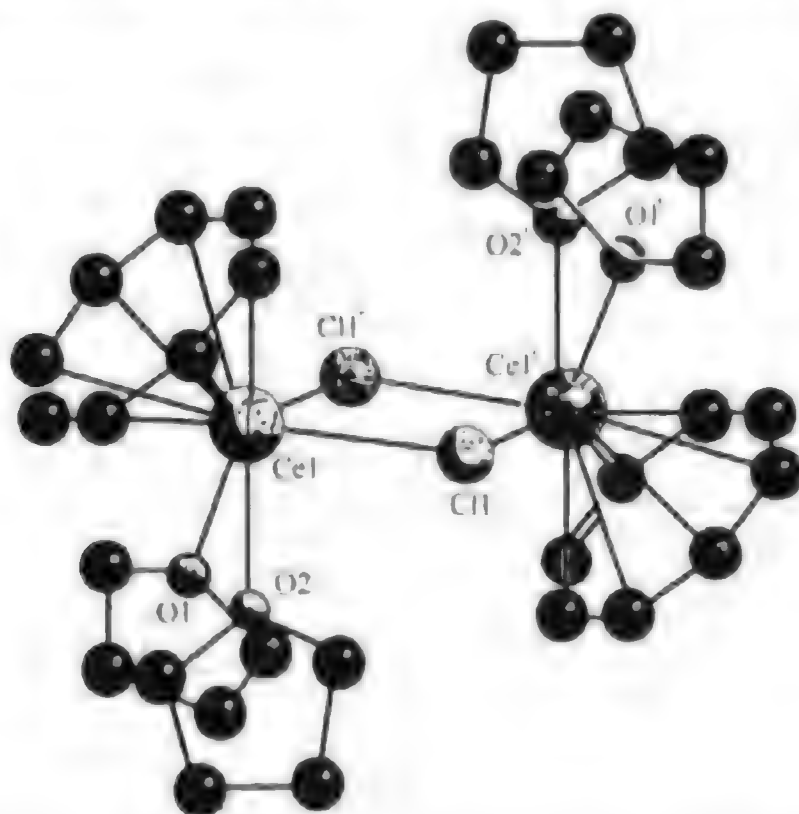
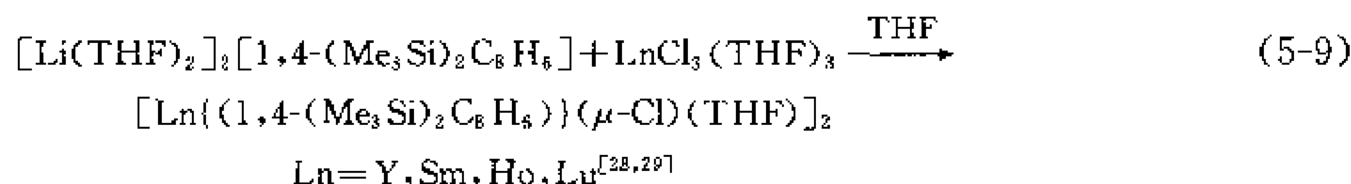


图5-6 配合物 $[(C_8H_8)Ce(\mu\text{-}Cl)(THF)_2]_2$ 的晶体结构

由于Sc、Er和Lu离子半径小，故含一个THF分子；而La、Ce、Pr、Nd和Sm离子半径大，故含有两个THF分子以满足配位不饱和。

Ce配合物晶体结构测定表明，该配合物是中心对称，环辛四烯基以 η^8 配位的含氯桥的二聚体。配位的THF分子一般情况下不能移去，至今为止，还未见合成得到不含溶剂分子的母体配合物[26]。

取代环辛四烯基稀土金属氯化物的报道很少。由于取代基的空间位阻的作用可减少或排除配位的 THF 分子。用1,4-双(三甲基硅基)环辛四烯基配体的锂盐与 THF 加合的稀土金属氯化物 $LnCl_3(THF)_3$ 等摩尔反应可生成环辛四烯基稀土金属氯化物的二聚体，见式(5-9)。



$$[Li(THF)_2]_2[1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6]+LnCl_3(THF)_3 \xrightarrow{THF} [Ln\{(1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6)\}(\mu\text{-}Cl)(THF)]_2 \quad (5\text{-}9)$$

Ln＝Y,Sm,Ho,Lu[28,29]

Ho 配合物 X 射线衍射分析表明，由于三甲硅基取代环辛四烯基配体空间位阻大，这些配合物中只含有两个 THF 分子，但是在 Sc 配合物 $(\mu\text{-}Cl)_2(\mu\text{-}THF)[Sc\{1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6\}]_2$[29]中只含有一个 THF 分子。单晶 X 射线结构表明，THF 是以半桥联配体存在。显然，这是由于取代环辛四烯的空间位阻和 Sc^{3+} 离子半径小所致。如果在环辛四烯环上引入较大的极性官能团作配体，在所合成的配合物中则不含 THF 分子。例如 *o*-(二甲基氯化硅基)-*N*,*N*-二甲基苯胺与 $K_2C_8H_8$（摩尔比 2∶1）反应得到 1,4-二[(*o*-*N*,*N*-(二甲氨基)苯基)二甲硅基]-2,5,7-环辛三烯[30,31]，再与两个分子正丁基锂反应得到官能化的环辛四烯基锂盐 $Li_2(1,4\text{-}R_2C_8H_6)$（$R=o\text{-}N,N\text{-}Me_2NC_6H_4SiMe_2$）。此锂盐再与无水 $SmCl_3$(摩尔比 2∶1)在二甲氧基乙醚(diglyme)中反应生成阴离子配合物 $[Li(diglyme)_2][(1,4\text{-}R_2C_8H_6)_2Sm_2(\mu\text{-}Cl)_3]$ 的紫色晶体。X 射线衍射表明，两个 Sm 间存在三个桥联氯原子（图 5-7）。

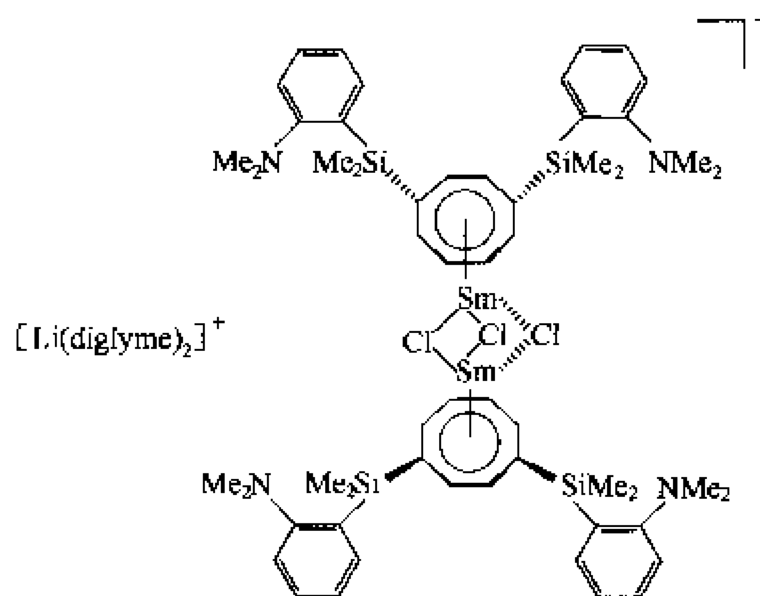
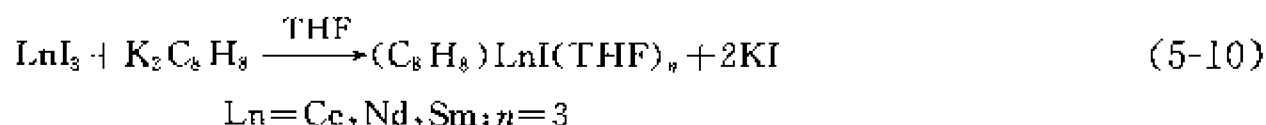


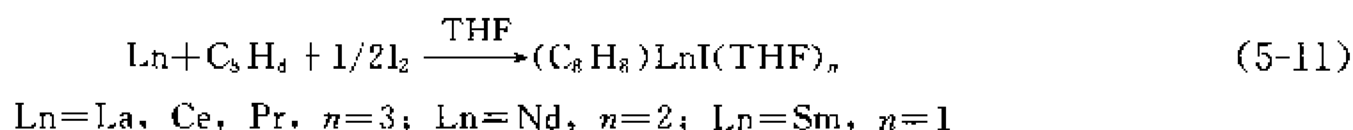
图 5-7 配合物 $[Li(diglyme)_2][(1,4\text{-}R_2C_8H_6)_2Sm_2(\mu\text{-}Cl)_3]$ 的结构

单环辛四烯基稀土金属氯化物 $[(C_8H_8)Ln(\mu\text{-}Cl)(THF)_2]_2$ 用作合成其他稀土金属配合物的前体物。这是由于桥联的氯原子容易被各种阴离子所取代[33]。由于单环辛四烯基稀土金属氯化物在有机溶剂中，甚至在 THF 中的溶解性很差，因此研究了单环辛四烯基稀土金属(Ⅲ)碘化物的合成。其合成法主要有两种[25,33~35]，见式(5-10)、式(5-11)。



$$LnI_3+K_2C_8H_8 \xrightarrow{THF} (C_8H_8)LnI(THF)_n+2KI \quad (5\text{-}10)$$

Ln＝Ce,Nd,Sm；*n*＝3



$$Ln+C_8H_8+1/2I_2 \xrightarrow{THF} (C_8H_8)LnI(THF)_n \quad (5\text{-}11)$$

Ln＝La、Ce，Pr，*n*＝3；Ln＝Nd，*n*＝2；Ln＝Sm，*n*＝1

Sm 配合物为紫色，Nd 配合物为绿色，La 配合物为淡黄色，Ce 配合物为亮黄色，Pr 配合物为绿色。离子半径大的稀土金属配合物一般含有 3 个 THF 分子，离子半径小的含有两个或

一个THF分子。与氯化物结构不同的是碘化物为单分子，而氯化物是二聚体。Ce配合物，Nd配合物和Sm配合物X射线衍射分析结果证实了碘化物分子组成和结构（图5-8）。

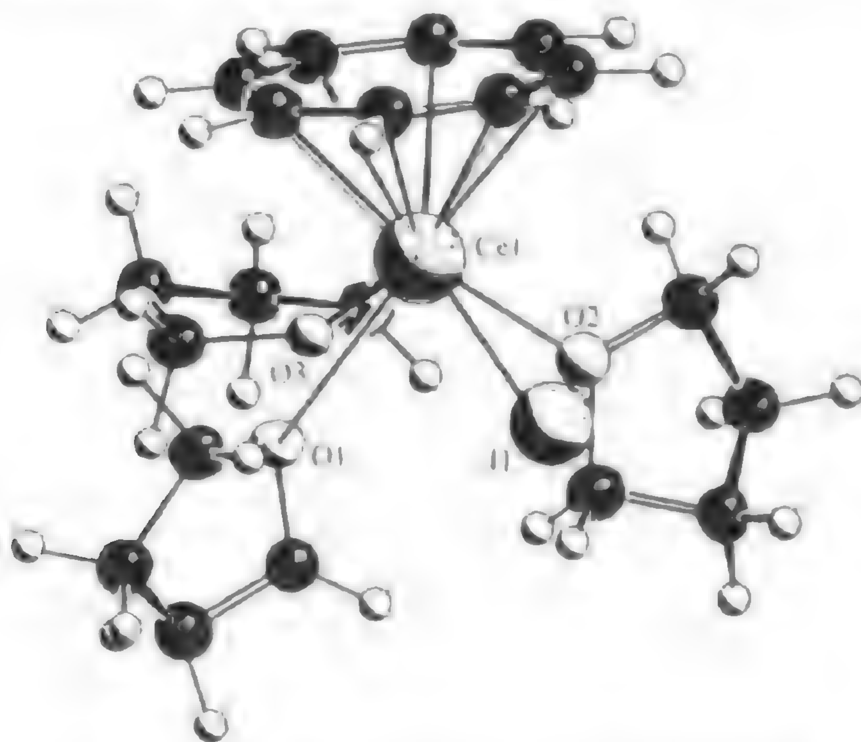
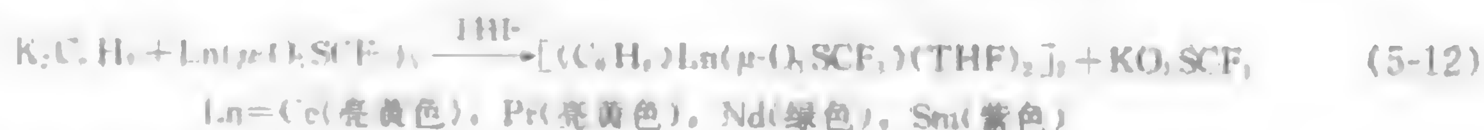


图5-8 配合物$(C_8H_8)CeI(THF)_3$的晶体结构

环辛四烯基稀土金属三氟甲基磺酸盐大大改善了在极性有机溶剂的溶解性。双聚的稀土金属三氟甲基磺酸盐$[(C_8H_8)Ln(\mu\text{-}O_3SCF_3)(THF)_2]_2$是由无水稀土金属三氟甲基磺酸盐$Ln(\mu\text{-}O_3SCF_3)_3$与等摩尔$K_2C_8H_8$在THF反应得到[34~36]，见式（5-12）。



$$K_2C_8H_8 + Ln(\mu\text{-}O_3SCF_3)_3 \xrightarrow{THF} [(C_8H_8)Ln(\mu\text{-}O_3SCF_3)(THF)_2]_2 + KO_3SCF_3 \qquad (5\text{-}12)$$

Ln=Ce(亮黄色)，Pr(亮黄色)，Nd(绿色)，Sm(紫色)

Ce配合物和Nd配合物X射线衍射数据表明，此类配合物具有如图5-9的结构。

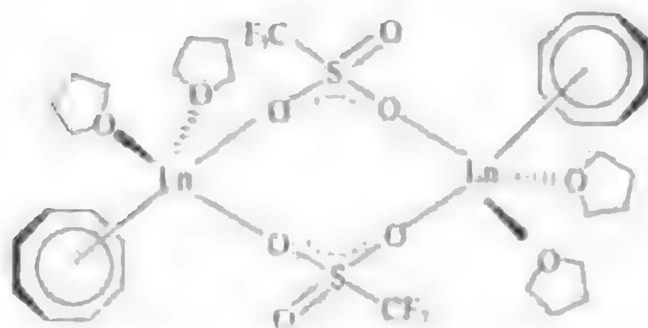


图5-9 配合物$[(C_8H_8)Ln(\mu\text{-}O_3SCF_3)(THF)_2]_2$的结构

在此分子结构中，环辛四烯基以η^8方式与稀土金属配位，并以$Ln_2O_4S_2$组成分子中心的八元环。两个三氟甲基磺酸根成为两个配位的稀土金属离子间桥联基团。相关的双环戊二烯基稀土金属三氟甲基磺酸盐具有类似分子结构。由于这类配合物在有机溶剂中溶解性好，可代替氯化物用作制备其他环辛四烯基配合物的前体。

5.2.3.2 含稀土金属-碳σ键、稀土金属-氧σ键、稀土金属-氮σ键和稀土金属-硫σ键的配合物

以环辛四烯基稀土金属氯化物或以稀土金属三氟甲基磺酸盐为主要原料与烷基锂、烷氧基钠和氨基钠反应可制备含稀土金属-碳σ键、稀土金属-氧σ键和稀土金属-氮σ键的环辛四烯基配合物，见式(5-13)～式(5-15)。



$$[(C_8H_8)LuCl(THF)_2] + LiCH_2SiMe_3 \xrightarrow{THF} (C_8H_8)LuCH_2SiMe_3(THF)_2 \quad [10] \qquad (5\text{-}13)$$



$$[(C_8H_8)LnCl(THF)_2]_2 + LiCH(SiMe_3)_2 \xrightarrow{THF} [Li(THF)_4][(C_8H_8)Ln(CH(SiMe_3)_2)_2] \quad [38] \qquad (5\text{-}14)$$

Ln=Y(无色)，Sm(红色)，Lu(无色)



$$[(C_8H_8)LnCl(THF)_2]_2 + NaN(SiMe_3)_2 \xrightarrow{甲苯} 2(C_8H_8)Ln[N(SiMe_3)_2](THF) \quad [39] \qquad (5\text{-}15)$$

Ln=Y(无色)，Gd(无色)，Er(粉红色)，Lu(无色)

如果$[(C_8H_8)SmCl(THF)_2]_2$与$NaN(SiMe_3)_2$按1∶8摩尔比在THF中反应，则得$\{Sm[N(SiMe_3)_2]_2\}_2(\mu\text{-}C_8H_8)$(橙色)配合物和$[Na(THF)_6][Sm(C_8H_8)_2]$配合物，配合物$\{Sm[N(SiMe_3)_2]_2\}_2(\mu\text{-}C_8H_8)$的晶体结构见图5-10[39]。

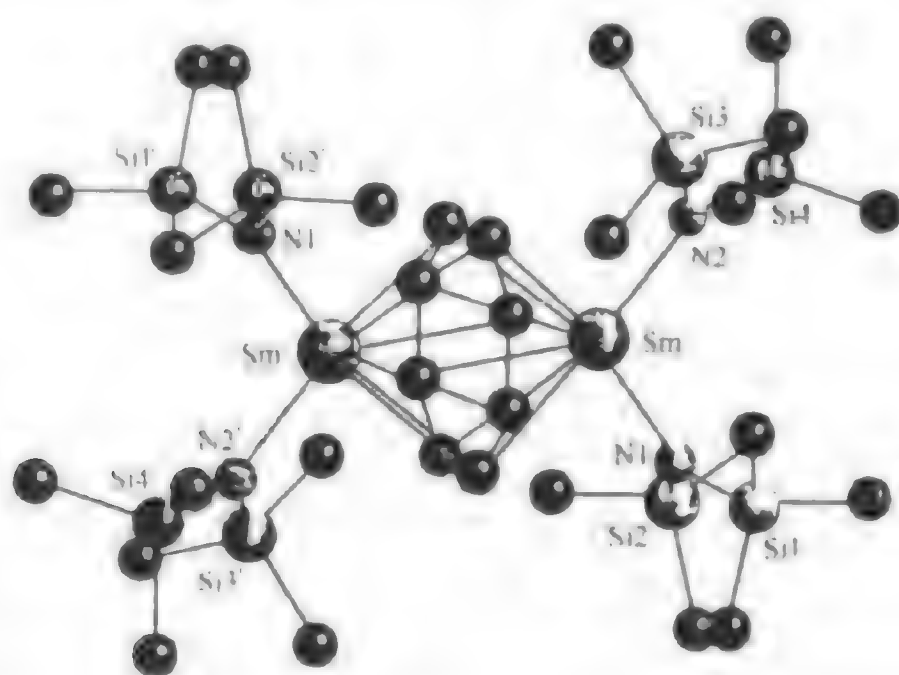


图5-10 配合物$\{Sm[N(SiMe_3)_2]_2\}_2(\mu\text{-}C_8H_8)$的晶体结构

一系列的以烷氧基为桥联配体的双核稀土金属配合物可通过复分解反应制备，见式(5-16)。



$$[(C_8H_8)LnCl(THF)_2]_2 + NaOR \longrightarrow [(C_8H_8)Ln(\mu\text{-}OR)(THF)]_2 + NaCl \qquad (5\text{-}16)$$

R=Ph；Ln=Y(无色)，Lu(无色)

R=$(CH_2)_2CH=CH_2$；Ln=Dy(淡黄色)

三种代表物$[(C_8H_8)Y(\mu\text{-}OPh)(THF)]_2$、$[(C_8H_8)Nd(\mu\text{-}OEt)(THF)]_2$(淡蓝色晶体)和$[(C_8H_8)Dy(\mu\text{-}O(CH_2)_2CH=CH_2)(THF)]_2$(晶体结构图5-11)在结构上已进行过表征[40~42]。

只有一例是含有取代环辛四烯基稀土金属烷氧基配合物$[\{1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6\}Sm(\mu\text{-}OAr)]_2$ (Ar=2,6-$^tBu_2$-4-Me-C_6H_2)[43]，该配合物为红色二聚体，可用两种方法制备。一种方法是以均配的三芳氧基钐作为前体，所得的副产物LiOAr不溶于非极性有机溶剂中，易从反应混合物中分离出来。



$$Sm(OAr)_3 + Li_2[1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6] \xrightarrow{己烷} [\{1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6\}Sm(\mu\text{-}OAr)]_2 + LiOAr\downarrow \qquad (5\text{-}17)$$

另一种方法是以$\{Li(THF)_4\}\{Sm[1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6]_2\}$与ArOH在甲苯和己烷混合

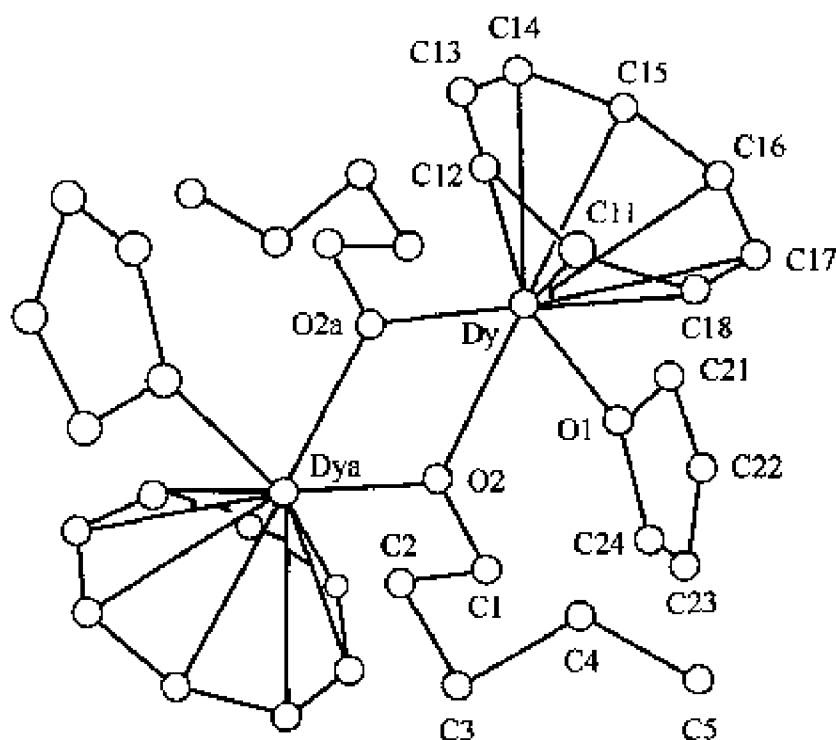
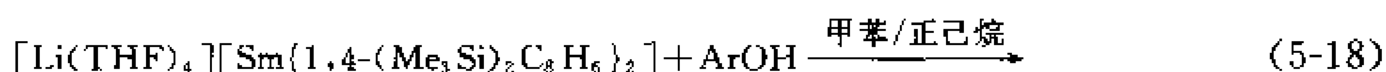


图 5-11 配合物[$(C_8H_8)Dy\{\mu\text{-}O(CH_2)_3CH{=}CH_2\}(THF)]_2$ 的晶体结构

溶剂中反应，除产生质子化副产物 1,4-二(三甲基硅基)环辛三烯外，同样产生不溶于己烷的 LiOAr 副产物。收率只有 36%，明显低于第一种方法的收率，见式(5-18)。

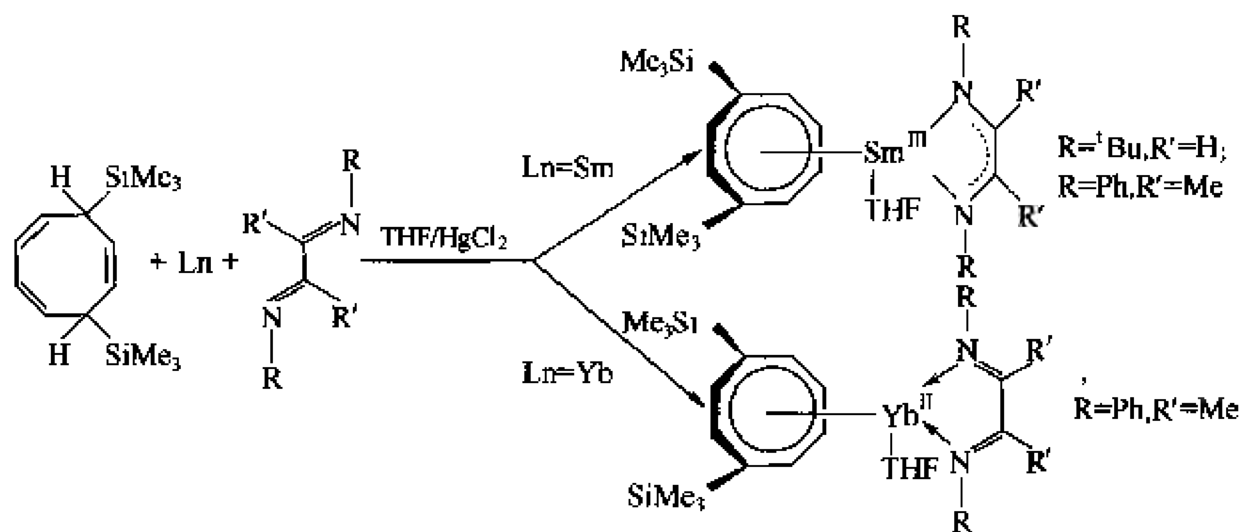


$$[Li(THF)_4][Sm\{1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6\}_2] + ArOH \xrightarrow{\text{甲苯/正己烷}} \tag{5-18}$$



$$[\{1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6\}Sm(\mu\text{-}OAr)]_2 + 1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6 + LiOAr\downarrow$$

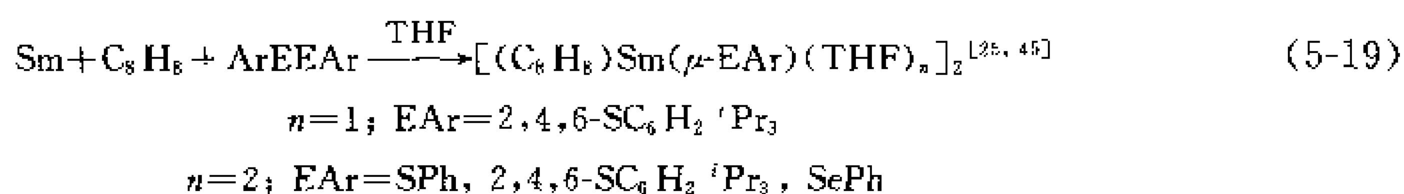
用 1,4-$(Me_3Si)_2C_8H_6$ 和金属 Sm 和 Yb 在 DAD(1,4-dianzadiene)存在下以 $HgCl_2$ 为催化剂在 THF 中反应可直接得一种含氮稀土金属配合物[1,4-$(Me_3Si)_2C_8H_6$]Ln(DAD)(Ln=Sm，Yb)，见图式 5-1。



图式 5-1 [1,4-$(Me_3Si)_2C_8H_6$]Ln(DAD 的合成

^{1}H NMR 谱和^{171}Yb NMR 谱数据表明，Sm 配合物含有 Sm^{3+} 和 DAD 阴离子配位基团，而在 Yb 配合物 [1,4-$(Me_3Si)_2C_8H_6$]Yb[PhN=C(Me)C(Me)=NPh][171] 中含有中性 DAD 与 Yb^{2+} 配位的配体。^{171}Yb NMR 谱表明，化学位移在 0.2243nm 处有一个单峰与 Yb^{2+} 配合物的存在吻合[44]。

环辛四烯基稀土金属(Ⅲ)芳硫(或芳硒)配合物的制备是通过反应式(5-19)达到的。



$$\mathrm{Sm + C_8H_8 + ArEEAr \xrightarrow{THF} [(C_8H_8)Sm(\mu\text{-}EAr)(THF)_n]_2}^{[25,45]} \quad (5\text{-}19)$$

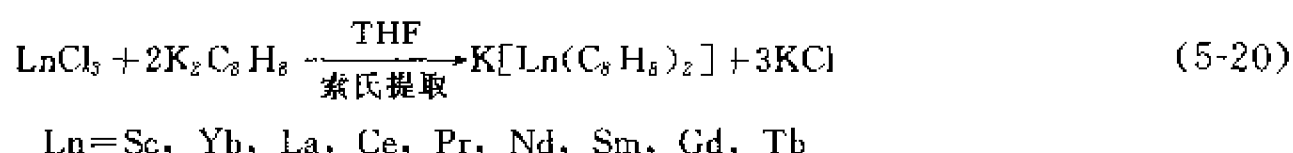
$n=1$；EAr=2,4,6-$SC_6H_2\,^iPr_3$

$n=2$；EAr=SPh，2,4,6-$SC_6H_2\,^iPr_3$，SePh

这类配合物均为紫色，二芳基硫化物或硒化物在反应中作为氧化剂，少量碘可活化金属表面加速反应的进行。X 射线结构分析表明，配合物的结构是以芳硫基或芳硒基为桥的二聚体分子。

5.2.3.3 双配位和多配位环辛四烯基稀土金属(Ⅲ)配合物

最先知道的环辛四烯基稀土金属(Ⅲ)配合物是含有$[Ln(C_8H_8)_2]^-$的对称夹心配合物[3,4,22,23]。$K[Ln(C_8H_8)_2]$是用无水氯化稀土金属与$K_2C_8H_8$(摩尔比 1∶2) 反应制得，见式 (5-20)。



$$\mathrm{LnCl_3 + 2K_2C_8H_8 \xrightarrow[\text{索氏提取}]{THF} K[Ln(C_8H_8)_2] + 3KCl} \quad (5\text{-}20)$$

Ln=Sc，Yb，La，Ce，Pr，Nd，Sm，Gd，Tb

粗产物用 THF 萃取得到。该配合物热稳定性好，但与少量氧接触会产生爆炸分解，这和$K_2(C_8H_8)$与空气接触时爆炸分解相似。环辛四烯基稀土金属(Ⅲ)配合物的表征见表 5-1。

表 5-1 环辛四烯基稀土金属(Ⅲ)配合物的表征

配 合 物	Ln	M	颜色，表征方法
$[M(LB)_n][Ln(C_8H_8)_2]$	Sc	K(LB=THF,n=0)	棕黄，IR[5]
	Y	Li(LB=THF，$n=x$)	NMR[4]
		K(LB=THF,n=0)	黄，IR[4]
	La	K(LB=THF,n=0)	绿[4]，IR[4,46]
	Ce	Li(LB=THF，n=4)	绿，X 射线，NMR，IR，melt./dec.[47]
		Na(LB=THF，n=3)	绿，X 射线，NMR，IR，melt./dec.[47]
		K(n=0)	苍绿，IR[4]，UV[3,4]，melt./dec.，magn. d.[3]
		K(LB=DME,n=1)	绿，IR[48]
		K(LB=二甘醇二甲醚,n=1)	X 射线[49](图 5-12)
	Pr	K(n=0)	金黄，IR[4]，UV[3,4]，melt./dec.，magn. d.[3]
	Nd	K(n=0)	苍绿，IR[4]，UV，magn. d. melt./dec.[3]
		Li(LB=THF,n=4)	X 射线[20]
	Sm	Li(LB=THF,$n=x$)	NMR[38]
		Na(LB=THF,$n=x$)	合成[39]
		Na(LB=THF,n=3)	棕红，X 射线[50](图 5-13)
		K(n=0)	棕，IR[4]，UV，melt./dec.，magn. d.[3]
	Gd	K(n=0)	棕黄，IR，UV[4]，melt./dec.，magn. d.[3]
	Tb	K(n=0)	棕黄，IR，UV[4]，melt./dec.，magn. d.[3]
	Yb	K(LB=DME，n=1)	蓝，NMR，IR[14]
		K(LB=二甘醇二甲醚,n=1)	蓝，X 射线[51]
	Lu	Li(LB=THF，$n=x$)	NMR[37]
$(C_8H_8)_3Ln_2$	Ce		绿，MS，IR.[48]
$(C_8H_8)Ln(THF)_2\cdot[Ln(C_8H_8)_2]$	Ce		金，IR，magn. d.[52]
	La		金，IR.[52]
	Nd		X 射线[52,53]，绿，IR，magn. d.[52](图 5-16)
	Er		棕红，IR，magn. d.[52]
$(C_8H_8)Er(\mu\text{-}C_8H_8)K(\mu\text{-}C_8H_8)Er(\mu\text{-}C_8H_8)K(THF)_4$			黄，X 射线，NMR，IR[54](图 5-17)

X射线衍射分析表明，所有 $M(LB)_n[Ln(C_8H_8)_2]$ 代表物都含有配位的溶剂分子，其中 $[Ce(C_8H_8)_2]^-$ 的结构研究较多。亮绿色针状锂盐的单晶 $[Li(THF)_4][Ce(C_8H_8)_2]$ 是作为 $[(C_8H_8)Ce(\mu\text{-}Cl)(THF)_2]_2$ 与 $LiCH(SiMe_3)_2$ 反应的副产物得到[illegible]，最近，其红色钐配合物 $[Li(THF)_4][Sm(C_8H_8)_2]$ 也得到了结构的测定[33]。

钠盐形成双夹心配合物，两个环辛四烯配体和两金属排成一直线单元，3 个 THF 配体对钠形成足够的饱和配位。$[K(diglyme)][Ce(C_8H_8)_2]$ 的分子结构[illegible]与其很相似，如图 5-12 所示。

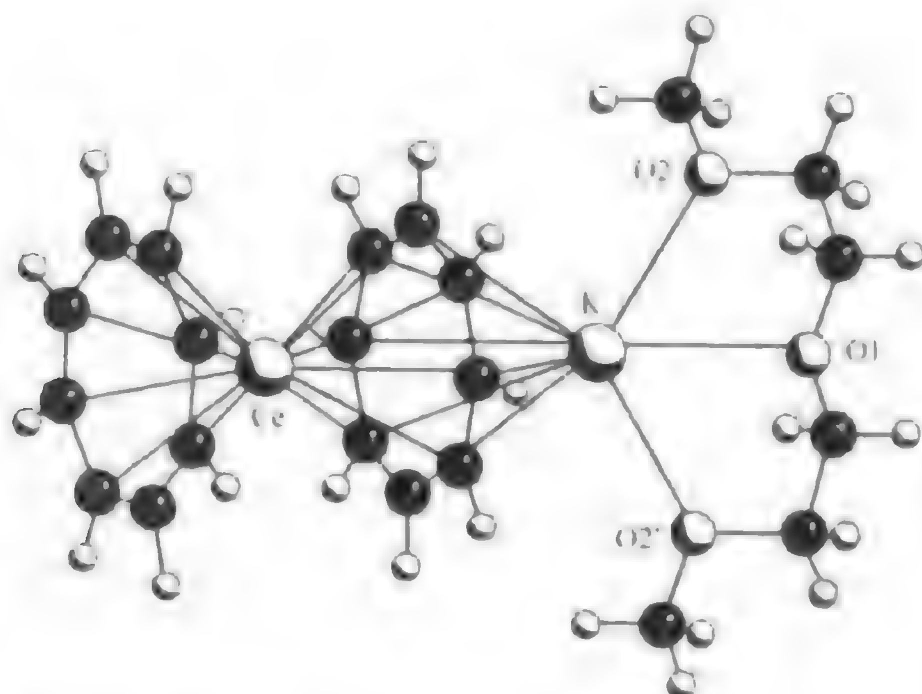


图 5-12 配合物 $[K(diglyme)][Ce(C_8H_8)_2]$ 的晶体结构

钠盐 $[Na(THF)_3][Ln(C_8H_8)_2]$ 的 $[Ln(C_8H_8)_2]^-$ 同样是双环夹心结构[illegible]（图 5-13）。

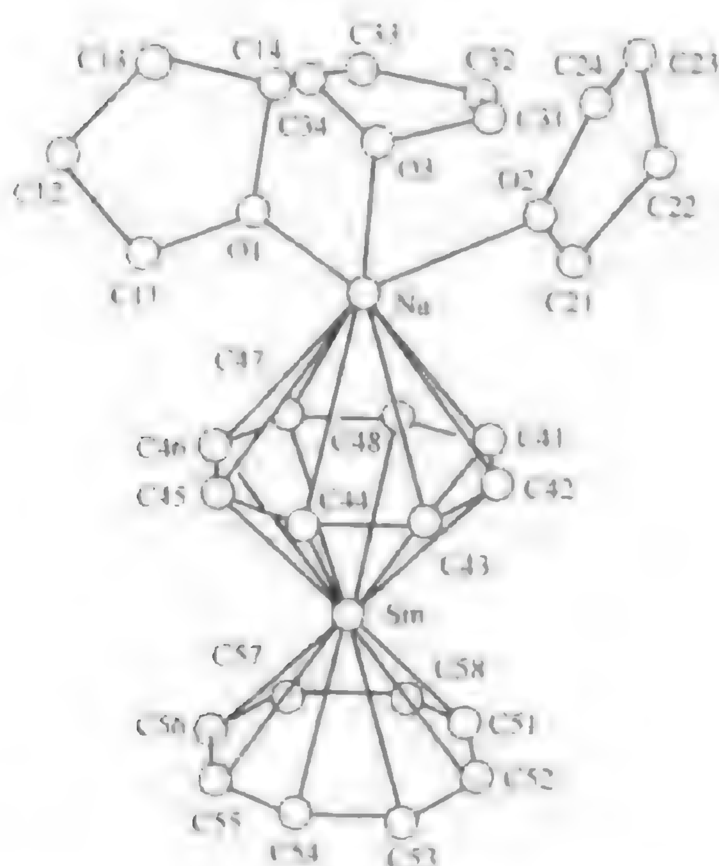


图 5-13 配合物 $[Na(THF)_3][Sm(C_8H_8)_2]$ 的晶体结构

$[Li(THF)_4][Sm(C_8H_8)_2]$ 的分子结构(图 5-14)已被测定[illegible]，其中一个环辛四烯是以 η

配位到 Sm 和以 η^2 键联到 Li 原子。

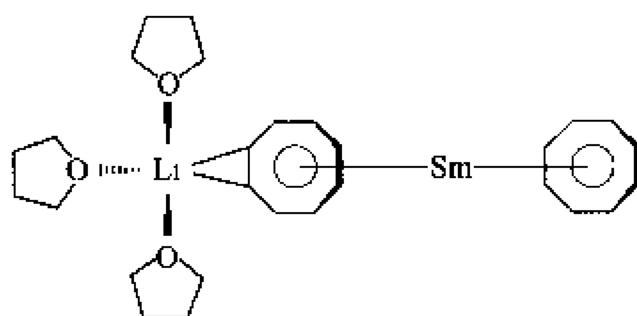
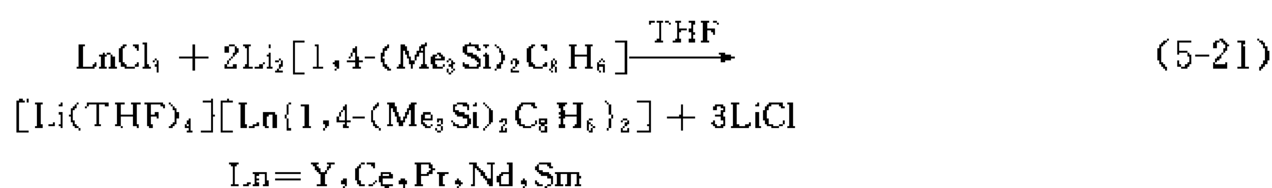


图 5-14 [Li(THF)$_3$][Sm(C_8H_8)$_2$]的分子结构

最近，报道了取代环辛四烯基阴离子配合物的合成。含有 1,4-双（三甲基硅基）环辛四烯基配体的阴离子锂在 THF 中与无水氯化稀土金属以摩尔比 2∶1 反应[56]，见式(5-21)。



$$LnCl_3 + 2Li_2[1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6] \xrightarrow{THF} \quad (5\text{-}21)$$

$$[Li(THF)_4][Ln\{1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6\}_2] + 3LiCl$$

$$Ln = Y, Ce, Pr, Nd, Sm$$

另一个显著的进步是利用取代环辛四烯基配体[29]锂盐 $Li_2(1,4\text{-}R_2C_8H_6)$（$R = o\text{-}N,N\text{-}Me_2NC_6H_4SiMe_2$）与 $NdCl_3$ 或 $SmCl_3$ 在二甲氧基乙醚中反应得到了[Li(diglyme)$_2$][Ln(1,4-$R_2C_8H_6$)$_2$]配合物，并测定了 X 射线晶体结构，见图 5-15。

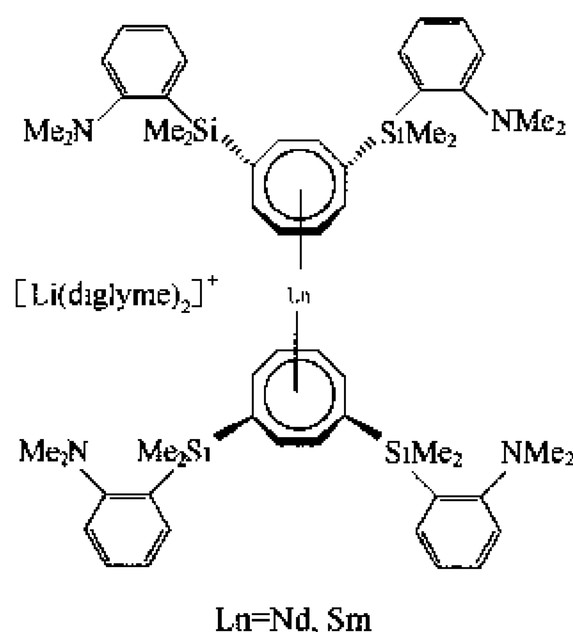
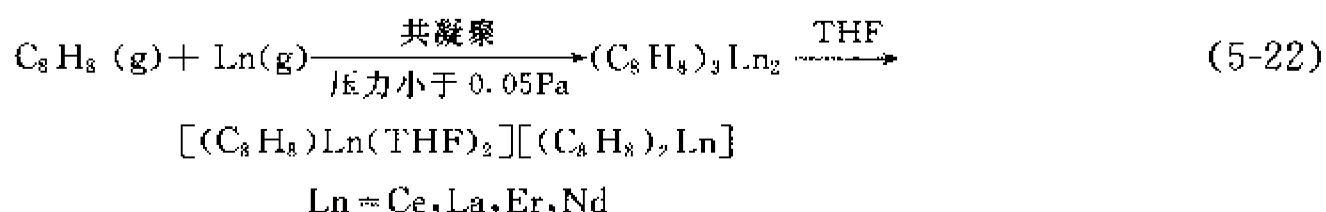


图 5-15 [Li(diglyme)$_2$][Ln(1,4-$R_2C_8H_6$)$_2$] 配合物的结构

三层环辛四烯基稀土金属配合物的报道较少。从表 5-1 中看到 $(C_8H_8)_3Ce_2$ 虽有 MS 和 IR 表征，但没有晶体结构测定。而[(C_8H_8)Ln(THF)$_2$][Ln(C_8H_8)$_2$]类型中只有[(C_8H_8)Nd(THF)$_2$][Nd(C_8H_8)$_2$]具有晶体结构（图 5-16）。

这种配合物是采用热原子蒸气法制备的，即环辛四烯与稀土金属原子[比例为（10～20）∶1]在高真空中液氮冷却下共凝聚反应生成 $(C_8H_8)_3Ln_2$，然后用 THF 萃取得到加合物，见式(5-22)。



$$C_8H_8(g) + Ln(g) \xrightarrow[\text{压力小于 0.05Pa}]{\text{共凝聚}} (C_8H_8)_3Ln_2 \xrightarrow{THF} \quad (5\text{-}22)$$

$$[(C_8H_8)Ln(THF)_2][(C_8H_8)_2Ln]$$

$$Ln = Ce, La, Er, Nd$$

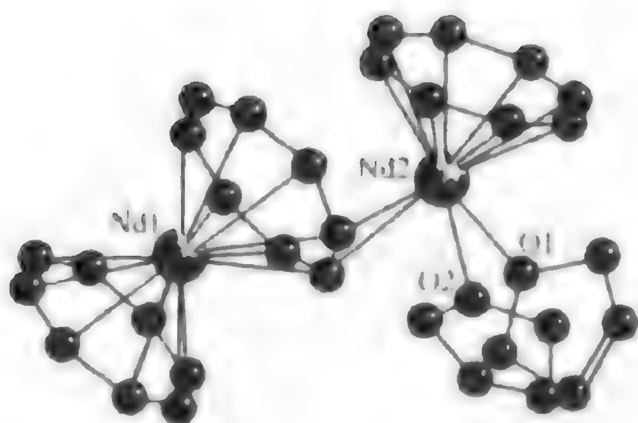


图 5-16　配合物 $[(C_8H_8)Nd(THF)_2][Nd(C_8H_8)_2]$ 的晶体结构

作者报道了 4 个环辛四烯和 4 个金属形成 4 层结构的环辛四烯基稀土金属(Ⅲ)配合物的合成及其晶体结构的测定[illegible]（图 5-17）。

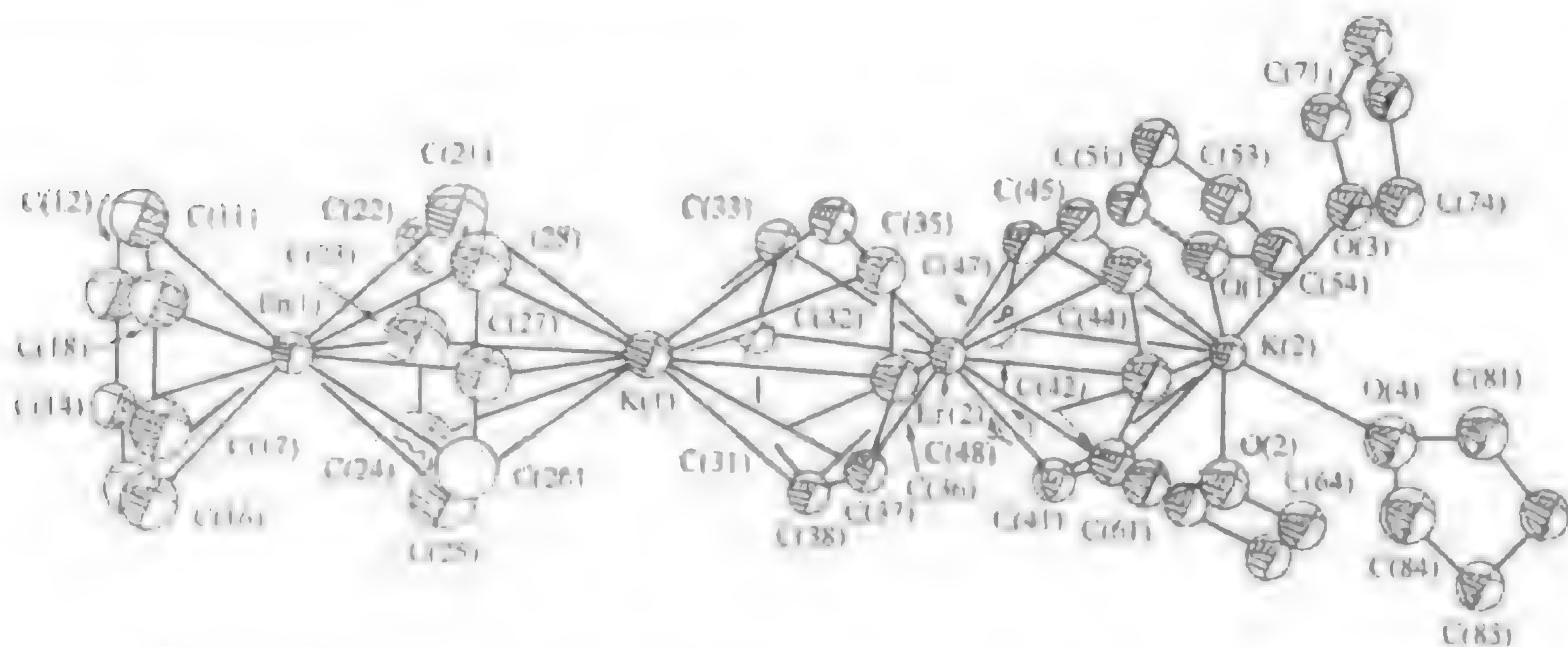
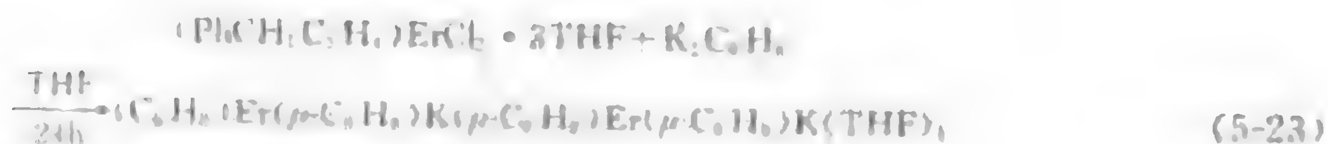


图 5-17　配合物 $(C_8H_8)Er(\mu\text{-}C_8H_8)K(\mu\text{-}C_8H_8)Er(\mu\text{-}C_8H_8)K(THF)_4$ 的晶体结构

此化合物的得到是很偶然的，配合物为四核线性结构，Er(1)-K(1)-Er(2) 角度为 169.6°，K(1)-Er(2)-K(2) 角度为 179.4°，相邻的 Er^{3+} 和 K^+ 以环辛四烯桥联，合成反应见式（5-23）。



$$(PhCH_2C_5H_4)ErCl_2 \cdot 3THF + K_2C_8H_8$$
$$\xrightarrow[24h]{THF} (C_8H_8)Er(\mu\text{-}C_8H_8)K(\mu\text{-}C_8H_8)Er(\mu\text{-}C_8H_8)K(THF)_4 \qquad (5\text{-}23)$$

5.2.4　四价铈有机配合物

只有铈元素可生成稳定的四价金属有机配合物，但由于 Ce^{4+} 在合成金属有机配合物过程中易被三乙基铝或配体钾盐还原为 Ce^{3+}，因此其量很少，$Ce(C_8H_8)_2$ 是用 $Ce(O^iPr)_4$ 与环辛四烯反应合成的[illegible]，呈黑红色易燃物，不易溶于有机溶剂。其改进的合成路线是用碘化银或烯丙基碘化物控制氧化阴离子夹心配合物[illegible]。

最近用取代环辛四烯为配体使得四价铈金属有机化学取得新发展。在环辛四烯上引入适当的取代基可改善产物的溶解度和对氧的稳定性。Streitwieser 等成功地合成了 $Ce(MeC_8H_7)_2$，并首次表征了其结构为暗红色夹心物[illegible]，中心铈原子与两个环的质心呈 176.03°角。采用 1,4-二(三甲基硅基）和 1,3,6-三(三甲基硅基）环辛四烯作为空间位阻大

的配体合成铈配合物的结果更好[59,60]。Ce[1,4-$(Me_3Si)_2C_8H_6$]$_2$ 为暗紫色，226℃分解，具有抗磁性，未测定其晶体结构；而 Ce[1,3,6-$(Me_3Si)_3C_8H_5$]$_2$ 为深紫色，测得其晶体结构（图 5-18）。熔点 38℃，在空气中短时间稳定，易溶于庚烷、己烷和甲苯。

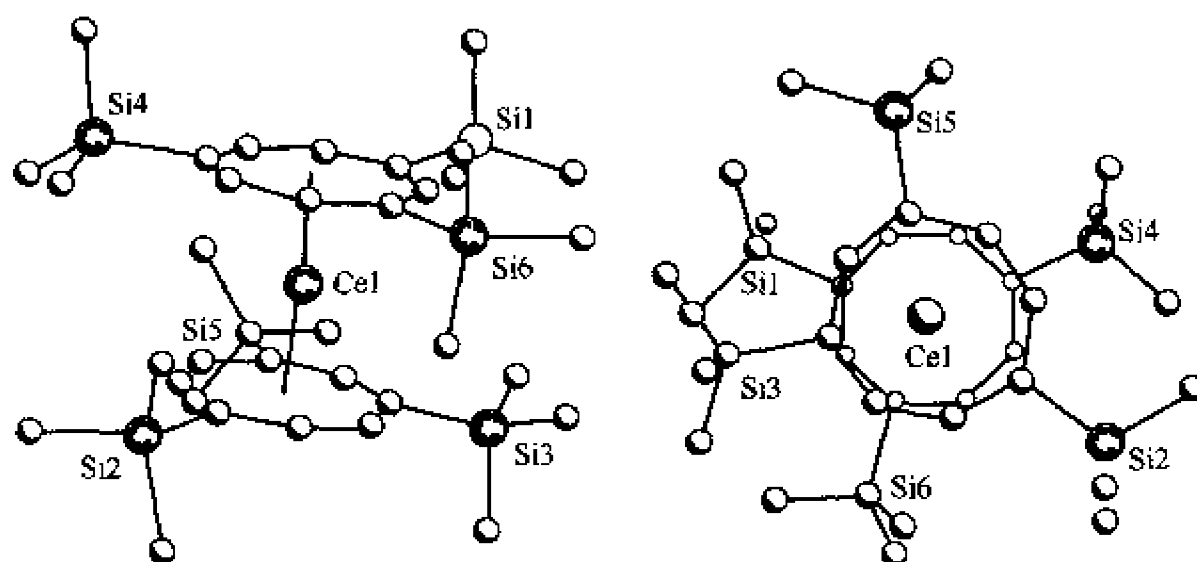
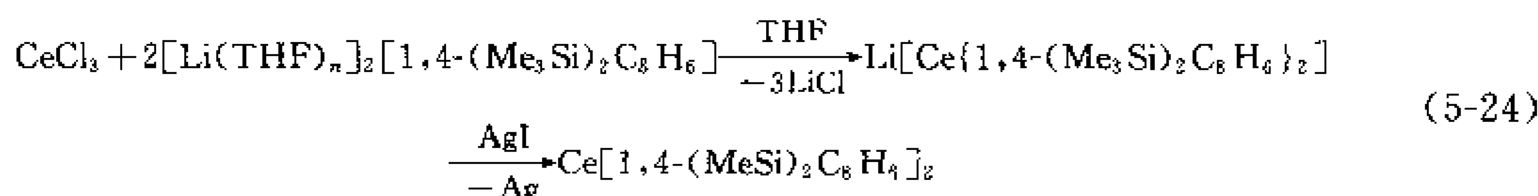


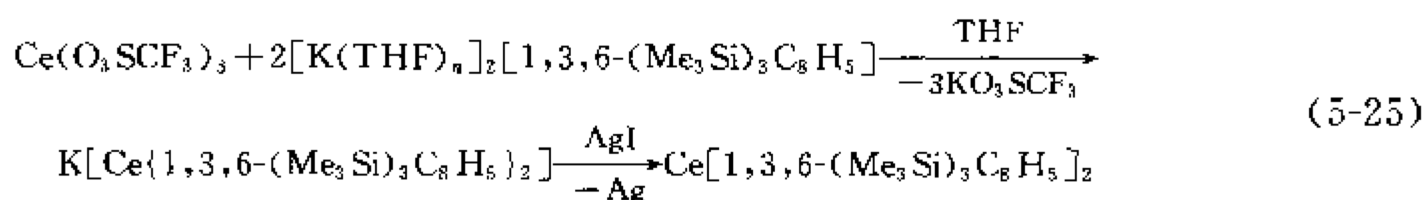
图 5-18　配合物 Ce(Ⅳ)[1,3,6-$(Me_3Si)_3C_8H_5$]$_2$的晶体结构

Ce[1,4-$(Me_3Si)_2C_8H_6$]$_2$ 的合成反应见式(5-24)。



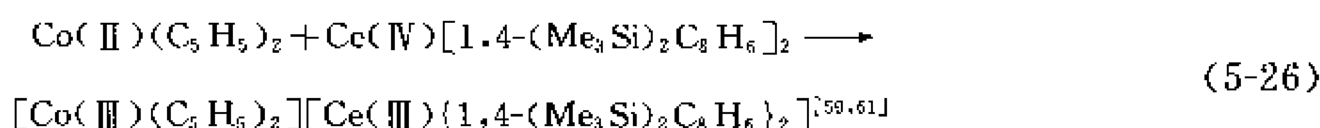
$$CeCl_3+2[Li(THF)_n]_2[1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6]\xrightarrow[-3LiCl]{THF}Li[Ce\{1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6\}_2]\xrightarrow[-Ag]{AgI}Ce[1,4\text{-}(MeSi)_2C_8H_6]_2 \quad (5\text{-}24)$$

Ce[1,3,6-$(Me_3Si)_3C_8H_5$]$_2$ 的合成反应见式(5-25)。

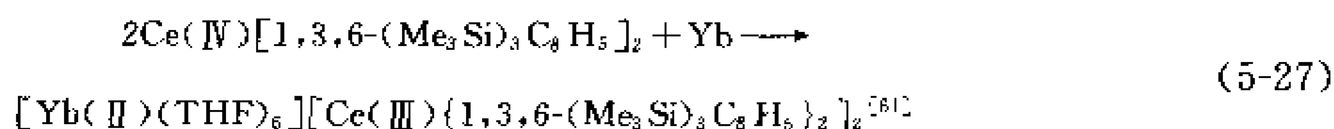


$$Ce(O_3SCF_3)_3+2[K(THF)_n]_2[1,3,6\text{-}(Me_3Si)_3C_8H_5]\xrightarrow[-3KO_3SCF_3]{THF}K[Ce\{1,3,6\text{-}(Me_3Si)_3C_8H_5\}_2]\xrightarrow[-Ag]{AgI}Ce[1,3,6\text{-}(Me_3Si)_3C_8H_5]_2 \quad (5\text{-}25)$$

上述两个四价铈配合物在合成上可重复，并且可用下述反应[式(5-26，式(5-27)]证实两个配合物中铈原子为正四价。



$$Co(Ⅱ)(C_5H_5)_2+Ce(Ⅳ)[1.4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6]_2 \longrightarrow [Co(Ⅲ)(C_5H_5)_2][Ce(Ⅲ)\{1,4\text{-}(Me_3Si)_2C_8H_6\}_2] \quad (5\text{-}26)$$ [59,61]

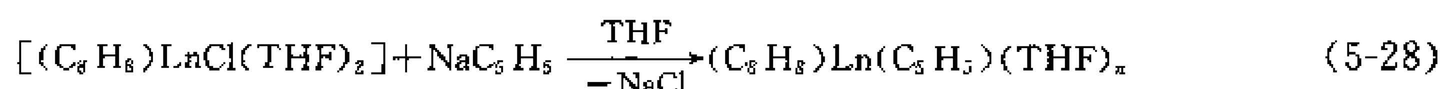


$$2Ce(Ⅳ)[1,3,6\text{-}(Me_3Si)_3C_8H_5]_2+Yb \longrightarrow [Yb(Ⅱ)(THF)_6][Ce(Ⅲ)\{1,3,6\text{-}(Me_3Si)_3C_8H_5\}_2]_2 \quad (5\text{-}27)$$ [61]

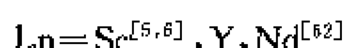
X 射线结构分析表明，[Yb(Ⅱ)(THF)$_6$][Ce(Ⅲ){1,3,6-$(Me_3Si)_3C_8H_5$}$_2$]$_2$ 是由 [Yb(Ⅱ)(THF)$_6$]$^{2+}$ 阳离子和 [Ce(Ⅲ){1，3，6-$(Me_3Si)_3C_8H_5$}$_2$]$^-$ 夹心阴离子所组成。反应前 Ce(Ⅳ)配合物为紫色，反应后 Ce(Ⅲ)配合物为绿色。

5.3　混合 π 配体稀土金属有机配合物

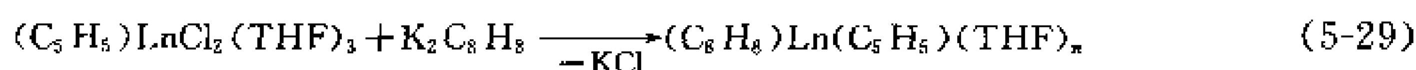
Jamerson 等在 1974 年首次制备了中性混配环辛四烯基环戊二烯基稀土金属配合物[62]。其制备法[63]见式(5-28)、式(5-29)。



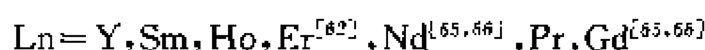
$$[(C_8H_8)LnCl(THF)_2]+NaC_5H_5 \xrightarrow[-NaCl]{THF} (C_8H_8)Ln(C_5H_5)(THF)_n \quad (5\text{-}28)$$



Ln=Sc[5,6], Y, Nd[62]



$$(C_5H_5)LnCl_2(THF)_3+K_2C_8H_8 \xrightarrow[-KCl]{} (C_8H_8)Ln(C_5H_5)(THF)_n \quad (5\text{-}29)$$



Ln=Y, Sm, Ho, Er[62], Nd[65,66], Pr, Gd[65,66]

配位的 THF 分子在抽真空加热的情况下可除去。$(C_8H_8)Ln(C_5H_5)(THF)_2$ 热稳定性好，减压下可以升华（Sc 配合物在 120℃/13 Pa 升华[5]）。对氧极敏感，与空气接触能燃烧。挥发性夹心配合物在 MS 测定中得到分子离子峰[5, 62]。IR 谱证实 $C_8H_8^{2-}$ 和 $C_5H_5^-$ 环是以 π 键与稀土金属原子结合。

在 1991 年前没有$(C_8H_8)Ln(C_5H_5)(THF)_n$ 类型配合物晶体结构，作者首次测定了$(C_8H_8)Pr(C_5H_5)(THF)_2$ 的晶体结构[65, 66]（图 5-19）。

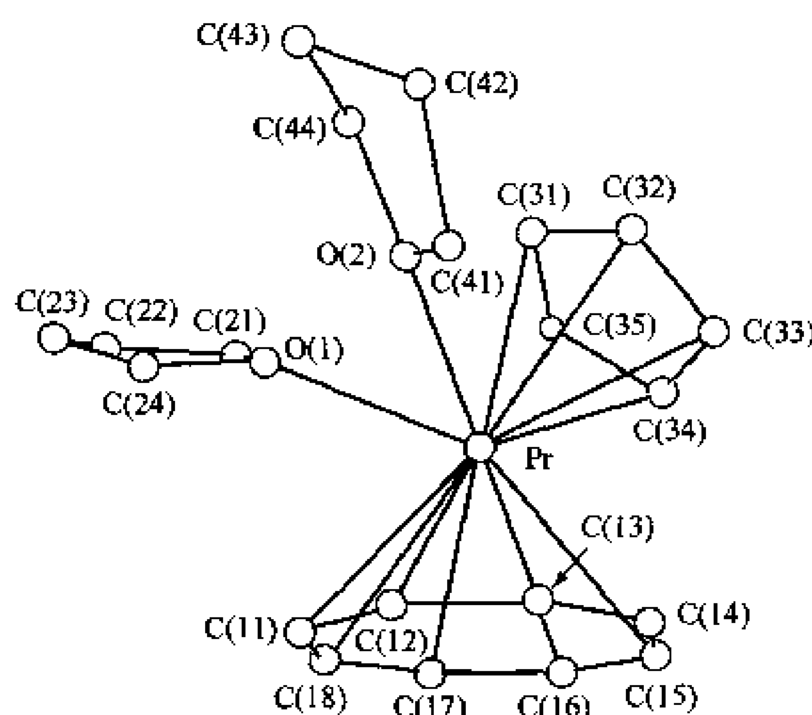


图 5-19 配合物 $(C_8H_8)Pr(C_5H_5)(THF)_2$ 的晶体结构

图 5-19 表明，$C_8H_8^{2-}$ 和 $C_8H_5^-$ 分别以 η^8 配位和 η^5 配位与稀土金属键合，Pr^{3+} 配位数为 10。$(COT)_{cent}$-Pr-$(Cp)_{cent}$ 角 138°（COT=C_8H_8；Cp=C_5H_5）。许多(COT)Ln(Cp)(或 Cp′)(Cp′=取代环戊二烯基）类型配合物被合成。Cp′=MeC_5H_4[67]、C_5Me_4H[68]、C_5Me_5[20, 69~72]、$^tBu_2C_5H_3$[40]、$C_5Me_4PPh_2^-$[73]、$C_5(CH_2Ph)_5$[74]、$C_5H_4CH_2Ph$[75,76]、$C_5H_4C_5H_9$[77]、$C_5H_4CH_2C_4H_7O$[78] 和 $C_5H_4CH_2CH_2OCH_3$[78]等。没有溶剂的配合物预期中心稀土金属离子和两个环的质心为线性结合$(C_8H_8)Ln(C_5H_5)$，如$(C_8H_8)Lu(C_5Me_4H)$[68]、$(C_8H_8)Lu(C_5Me_5)$[20]、$(C_8H_8)Tb(^tBu_2C_5H_3)$[40]和$(C_8H_8)Lu[C_5(CH_2Ph)_5]$[74]等的(COT)-Ln-Cp 角分别为 176.3°、175.4°、173.0°、177.8°和 167.7°。此外，作者利用 2,4-二甲基戊二烯合成了$(C_8H_8)Ln(2,4\text{-}C_7H_{11})(THF)$配合物，Ln=Nd[79]（绿色），Er[78]（深红色），Sm[80, 81]（深棕色）。环辛四烯基环戊二烯基稀土金属有机配合物的表征见表 5-2。

$(C_8H_8)Nd(C_8H_8)K(THF)(C_5H_4CH_2Ph)Nd(C_8H_8)(THF)_2$ 配合物是由$[(C_8H_8)Nd(C_8H_8)K(THF)]$与$[(C_5H_4CH_2Ph)Nd(C_8H_8)(THF)_2]$两种配合物结合形成一种新配合物，Nd(1)-K-Nd(2)的角度 125.1(2)°，说明三个金属不成线性，主要是由于$[(C_5H_4CH_2Ph)Nd(C_8H_8)(THF)_2]$中有两个 THF 分子配位使 $(Cp')_{cent}$-Nd-$(COT)_{cent}$ 角度 137.4 (3)°偏离 180°所致（晶体结构见图 5-21）。

表 5-2　环辛四烯基环戊二烯基稀土金属有机配合物的表征

配　合　物	Ln	颜色,表征方法
$(C_8H_8)Ln(C_5H_5)$	Sc	IR, MS, melt. /dec.[illegible]
	Y	IR;THF 配位,吡啶配位:IR[62]
	Pr	配二分子 THF, 黄, X 射线[65,66](图 5-19)
	Nd	IR[62];配二分子 THF:紫色[65,66]
	Sm	合成[62]
	Gd	THF 配位,无色[65,66]
	Ho	IR,MS;THF 配位:IR;氨配位:IR;CNC_6H_{11}配位:IR[62]
	Er	合成[62]
$(C_8H_8)Ln(C_5Me_5)$	Sc	白色,NMR,MS,IR,Melt. /dec., elec. d.[71]
	Y	无色[20],白色[71], melt. /dec.[20,71], IR, elec. d.[71]
	La	浅黄, IR, melt. /dec.[71], NMR[70,71];THF 配位: 白色, IR, elec. d.[71], 带(淡)黄色[20], NMR[20,71]
	Ce	棕色, NMR, IR[70]
	Pr	THF 配位:黄色, NMR[20]
	Sm	橙色, NMR, IR[69]; THF 配位:红色[20,72], NMR, melt. /dec.[20], X 射线[69]
	Gd	THF 配位:淡黄, NMR, melt. /dec.[20]
	Tb	淡黄, NMR[20]
	Dy	黄色, NMR, melt. /dec.[20];X 射线[89]
	Er	粉红色, NMR[20]; X 射线[89]
	Yb	X 射线[89]
	Lu	无色, X 射线, NMR, melt. /dec.[20]
$(C_8H_8)(C_5Me_5)Ln(CH_2—C_3N_2Me_4)$	Y	黄色, X-ray, NMR, melt. /dec.[84]
$(C_8H_8)Ln(MeC_5H_4)$	Y	2 个 THF 配位: 蓝色, X 射线, NMR[67]
$(C_8H_8)Ln(C_5H_4PPh_2)$	Sm	2 个 THF 配位: 蓝色, X 射线, NMR[73]
$(C_8H_8)Ln(C_5H_4PPh_2)Rh(C_5H_5)(CO)$	Sm	粉灰色, NMR, IR[73]
$(C_8H_8)Ln(C_5H_3{}^tBu_2)$	Tb	黄色, X 射线, NMR, MS, melt. /dec.[40]
$(C_8H_8)Ln(C_5H_3(SiMe_3)_2)$	Pr	绿黄色,NMR,MS,melt. /dec.[85]
	Dy	黄色,NMR,MS,melt. /dec.[85]
$(C_8H_8)Ln(C_5Me_4H)$	Y	n 个 THF 配位($n≤2$): 无色, NMR, MS, melt. /dec.[68]
	La	n 个 THF 配位:无色, X 射线, NMR, MS, melt. /dec.[68]
	Pr	n 个 THF 配位($n≤2$): 黄色, NMR, MS, melt. /dec.[68]
	Sm	n 个 THF 配位($n≤2$): 暗红色, NMR, MS, melt. /dec.[68]
	Gd	n 个 THF 配位($n≤2$): 无色, MS, melt. /dec.[68]
	Dy	n 个 THF 配位($n≤2$): 黄色, MS, melt. /dec.[68]
	Er	粉红色, MS, melt. /dec.[68]
	Lu	无色, X 射线, NMR, MS, melt. /dec.[68]
$(C_8H_8)Ln(C_5Me_4Et)$	Y	THF 配位: 无色, NMR, melt. /dec.[85]
	La	THF 配位: 白色, NMR, melt. /dec.[85]
	Nd	THF 配位: 绿色, melt. /dec.[85]
	Sm	THF 配位: 暗红色, NMR, melt. /dec.[85]
	Gd	THF 配位: 无色, melt. /dec.[85]
	Tm	黄色, melt. /dec.[85]
	Lu	无色, X 射线, NMR, melt. /dec.[85]
$(C_8H_8)Ln(C_5Me_4PMe_2)$	Sm	深绿, NMR[73]
$(C_8H_8)Ln(C_5Me_4PMe_2)Rh(C_5H_5)(CO)$	Sm	红色, NMR[73]
$(C_8H_8)Ln(C_5Me_4PPh_2)$	Sm	红棕色, NMR[73]
$(C_8H_8)Ln(C_5Me_4PPh_2)Rh(C_5H_5)(CO)$	Sm	棕色, NMR, IR[73]

续表

配合物	Ln	颜色、表征方法
$(C_8H_8)Ln[C_8H_6(CH_2Ph)_2]$	Lu	白色，X射线，NMR[77]（图5-20）
$(C_8H_8)Ln(C_8H_7CH_2Ph)$	Gd	DME配位；橙色，X射线，IR
$(C_8H_8)Nd(C_8H_8)K(THF)(C_8H_7CH_2Ph)$ $Nd(C_8H_8)(THF)$	Nd	绿色，X射线，IR[10]（图5-21）
$(C_8H_8)Nd(C_8H_7C_4H_9)(THF)$	Nd	绿色，X射线，IR[77]
$(C_8H_8)Gd(C_8H_7C_4H_9)(THF)$ $(C_8H_8)Gd(C_8H_7C_4H_9)(THF)_2$	Gd	黄色，X射线，IR
$(C_8H_8)Ln(C_8H_7CH_2CH_2OCH_3)(THF)$	Nd	绿色，X射线[79]
$(C_8H_8)Ln(C_8H_7CH_2C_4H_7O)(THF)$	La	黄色，X射线[79]
$(C_8H_8)Ln(C_8Ph_4)$	Pr	黄色，MS，melt. dec.[85]
$(C_8H_8)Ln(2,4-C_7H_{11})(THF)$	Nd	绿色，X射线，MS，IR
	Sm	红棕色，X射线，IR[80,81]，NMR[80]（图5-22）
	Er	深红色，X射线，MS，IR[79]



图5-20 配合物$(C_8H_8)Lu[C_8H_6(CH_2Ph)_2]$的晶体结构

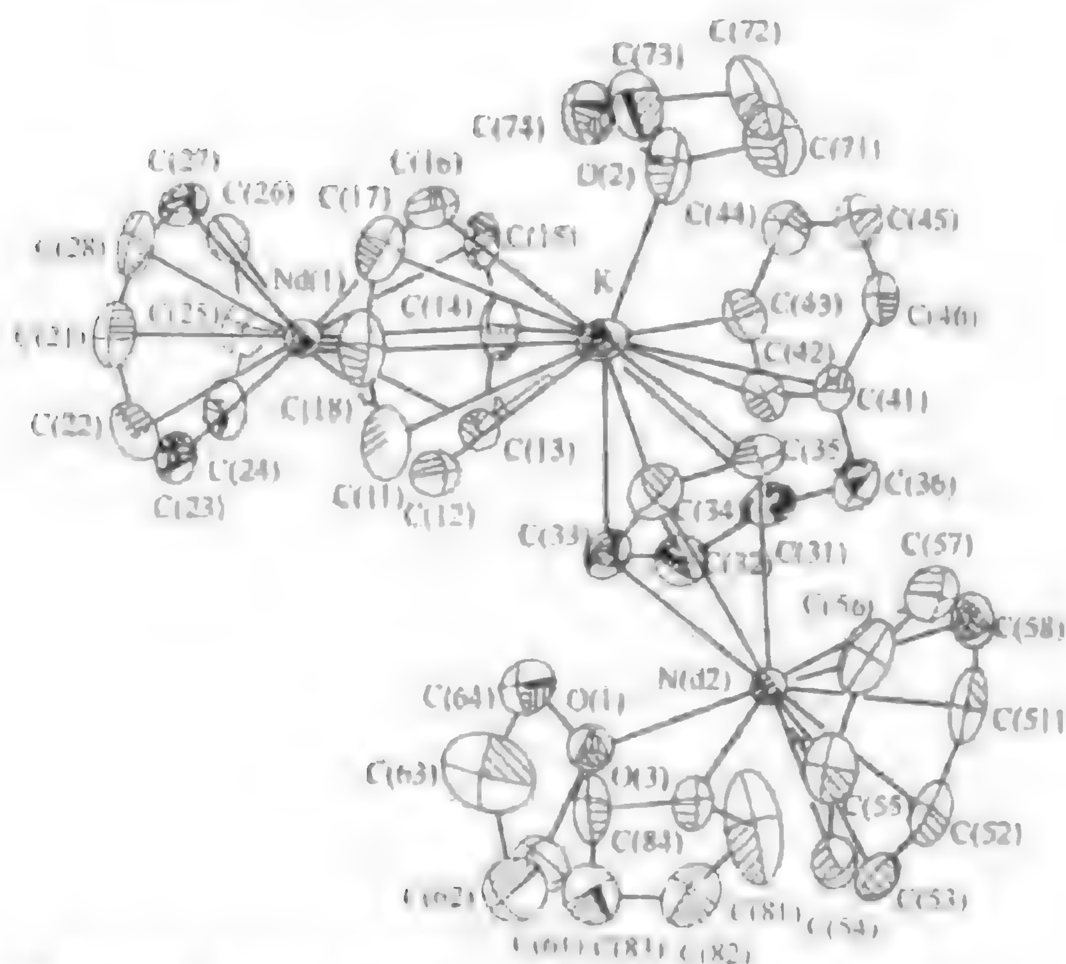


图5-21 配合物$(C_8H_8)_3(C_8H_7CH_2Ph)Nd_2K(THF)_3$的晶体结构

配合物 $(C_8H_8)Sm(2,4\text{-}C_7H_{11})(THF)$的晶体结构如图 5-22 所示。

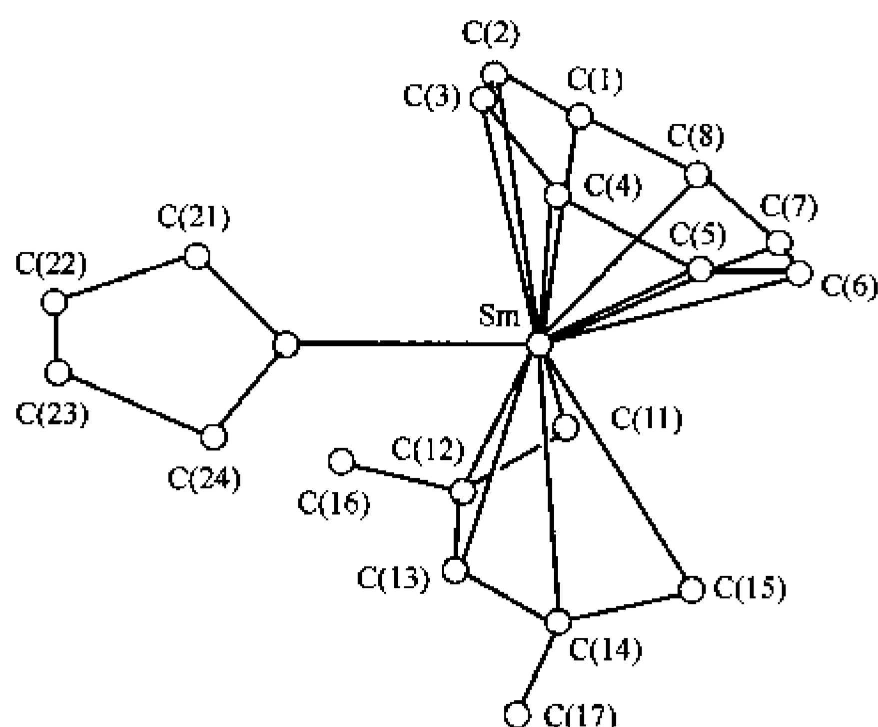


图 5-22　配合物$(C_8H_8)Sm(2,4\text{-}C_7H_{11})(THF)$的晶体结构

等摩尔 $LnCl_3$、KC_9H_7 和 $K_2C_8H_8$ 在 THF 中合成了 $(C_8H_8)Ln(C_9H_7)(THF)_2$ [Ln=Gd[65]（无色，$n=1$），Pr[65,81,83]（黄色，$n=2$），Nd[65,81,82]（紫色，$n=2$）]。$(C_8H_8)Pr(C_9H_7)(THF)_2$晶体结构如图 5-23 所示。

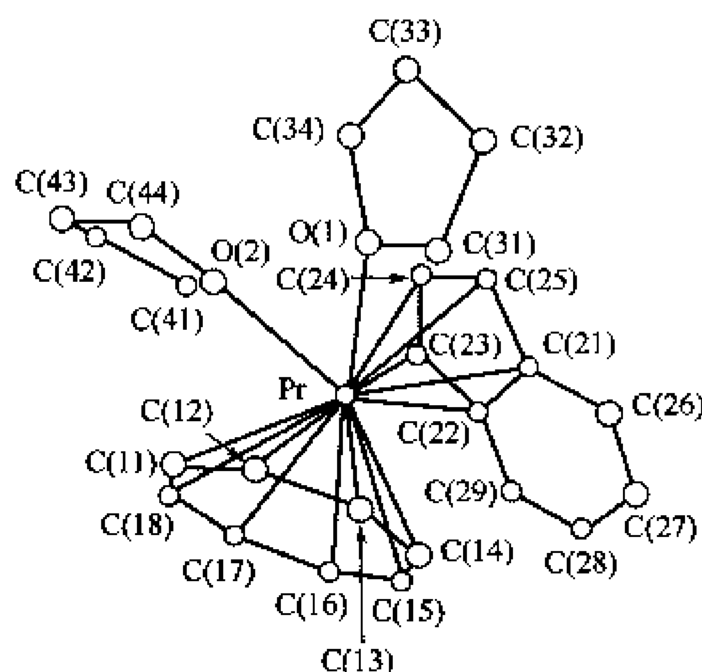


图 5-23　配合物$(C_8H_8)Pr(C_9H_7)(THF)_2$ 的晶体结构

利用取代茚基钾$[C_9H_6CH_2CH_2OCH_3]K$ 和$[C_9H_6CH_2C_4H_7O]K$ 合成了$(C_8H_8)Ln(C_9H_6CH_2CH_2OCH_3)(THF)$和$(C_8H_8)Ln(C_9H_6CH_2C_4H_7O)(THF)$（Ln=La，Nd，Sm，Dy，Er）[78]、$(C_8H_8)Sm(C_9H_6CH_2CH_2OCH_3)(THF)$ 和 $(C_8H_8)Sm(C_9H_6CH_2C_4H_7O)(THF)$，晶体结构如图 5-24 和图 5-25 所示。

Schumann 等用$(C_8H_8)LnCl(THF)_2$ 与 Na[pyr*]在 THF 中反应合成了$(C_8H_8)Ln(pyr^*)(THF)_n$（$pyr^*=NC_4H_2{}^tBu_2\text{-}2,5$）配合物。Ln=Sm，$n=1$(紫色)；Ln=Tm，$n=0$(橙色)；Ln=Lu，$n=0$(无色)，用 X 射线衍射测定了 Sm 配合物结构[87]。

Evans 等用$[(C_5Me_5)SmI(THF)]_2$ 与 $K_2C_8H_8$ 在甲苯中等摩尔反应，除甲苯后加 THF 得到$[(C_5Me_5)Sm(THF)]_2(C_8H_8)$，再加二甲氧基乙醚(diglylme)结晶，得到$[(C_5Me_5)Sm(diglyme)]_2(C_8H_8)(THF)_2$ 晶体，测定其晶体结构（见图 5-26，在晶格中的两个 THF 分

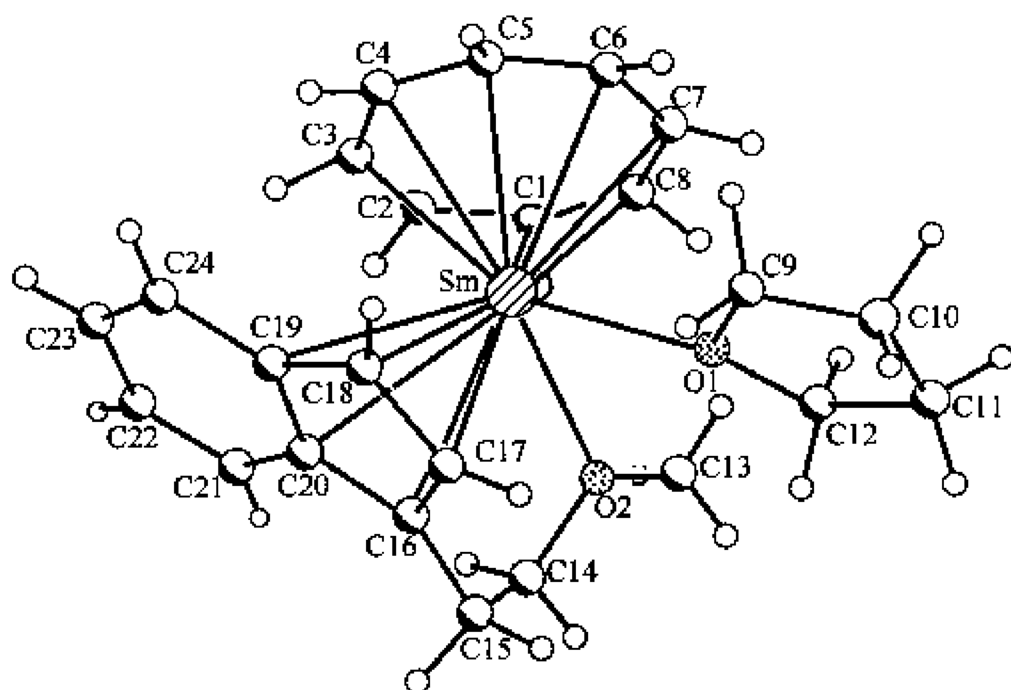


图 5-24 配合物(C_8H_8)Sm($C_9H_6CH_2CH_2OCH_3$)(THF)的晶体结构

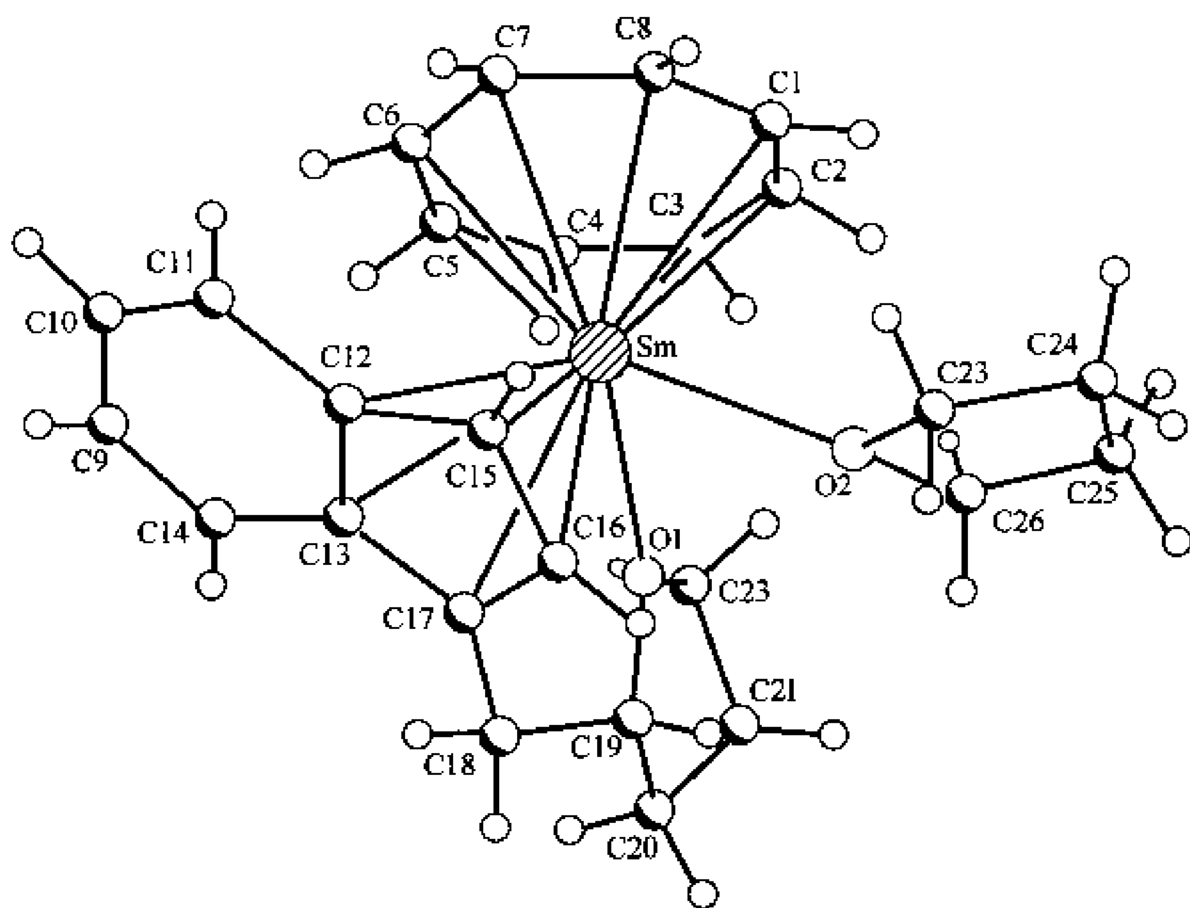


图 5-25 配合物(C_8H_8)Sm($C_9H_6CH_2C_4H_7O$)(THF)的晶体结构

子为清晰易懂而略去)[88]。

该配合物为两个 Sm^{2+} 和三个环所组成。Cent(1)-Sm(1)-Cent(2)角度为 137.6°，是由于二甲氧基乙醚配位所致。以后又报道了两价 Yb^{2+} 配合物[(C_5Me_5)Yb(THF)](C_8H_8)[Yb(C_5Me_5)]的合成[89]。

在 1999 年又报道了不含 THF 分子两个二价稀土金属离子配合物[(C_5Me_5)Ln]$_2$(C_8H_8)[90]。Ln=Yb^{2+}(绿色)，由[(C_5Me_5)Yb(THF)]$_2$(C_8H_8)减压加热脱除 THF 后在甲苯中重结晶制得；Ln=Eu^{2+}(橙色)，由[(C_5Me_5)Eu(THF)]$_2$(C_8H_8)用上述同法制得。两个配合物都测定了晶体结构。Yb 配合物的 Cent(2)^b-Yb(1)-Cent(1)^a 和 Cent(3)^c-Yb(2)-Cent(1)^a 角度分别为 161.2°和 159.2°；Cent(2)^b-Eu(1)-Cent(1)^a 和 Cent(3)^c-Eu(2)-Cent(1)^a 角度分别为 147.2°和 149.5°，说明脱掉 THF 分子后 Cent(1)-Ln(1)-Cent(2)或 Cent(3)-Ln(2)-Cent(2)的角度仍然

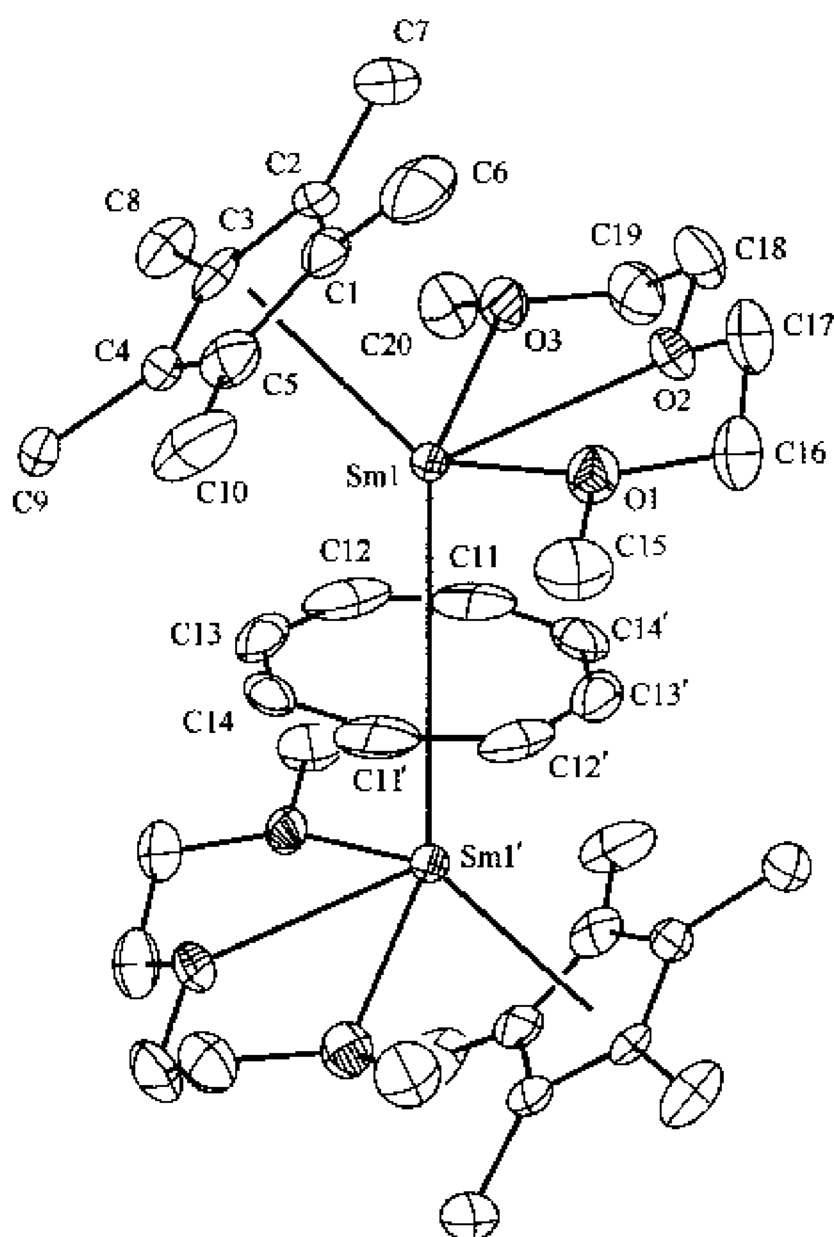


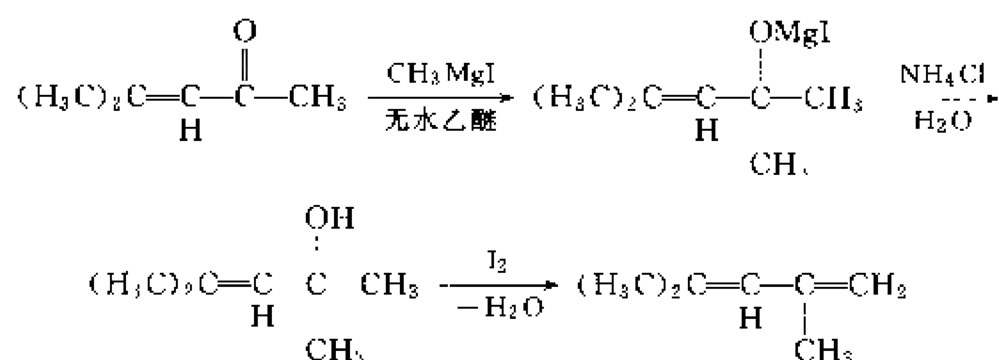
图 5-26　配合物[$(C_5Me_5)Sm(diglyme)]_2(\mu$-$\eta^8$: η^8-$C_8H_8)(THF)_2$ 的晶体结构

偏离 180°角。与未脱 THF 分子相应配合物[$(C_5Me_5)Yb(THF)]_2(C_8H_8)$[91] Cent(1)-Yb-Cent(2) 角度 145.5°和 Cent(3)-Yb(2)-Cent(2)角度 170.9°相比有较大变化，两角差脱 THF 前为 25.4°，脱后为 2°。表明脱 THF 后两个角度几乎相等。离子半径对两个角度有影响，离子半径大的 Eu 与离子半径小的 Yb 相比，Yb(平均 160°)>Eu(平均 148°)。

5.4　2,4-二甲基戊二烯基三价稀土金属有机配合物的合成及结构

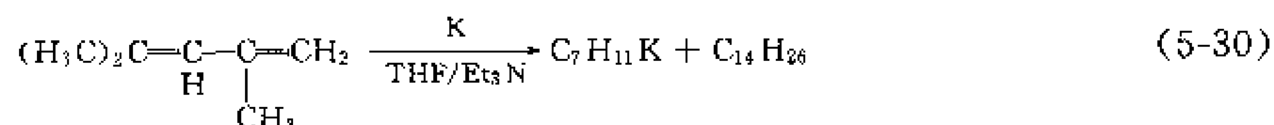
5.4.1　2,4-二甲基戊二烯基钾的合成、结构及反应活性

(1) 2,4-二甲基-1,3-戊二烯(C_7H_{12})的合成[91]　由 4-甲基-3-戊二烯-2-酮与格氏试剂 CH_3MgI 反应后，水解，分离有机相，加入催化剂量的单质碘，加热脱水得粗产物，干燥后蒸馏得精品（图式 5-2）。



图式 5-2　2,4-二甲基-1,3-戊二烯的合成

(2) 2,4-二甲基戊二烯基钾的合成[92,93]　在氮气中将2,4-二甲基戊二烯溶于四氢呋喃(THF)和三乙胺(Et_3N)中，并向此溶液加入金属钾块，在0℃左右进行反应。反应完成后，冷冻反应溶液析出2,4-二甲基戊二烯基钾晶体。



(5-30)

(3) $(2,4\text{-}C_7H_{11})K \cdot TMEDA$晶体的制备　将所得的晶体溶于THF和TMEDA的混合溶液后在室温中可得$(2,4\text{-}C_7H_{11})K \cdot TMEDA$晶体，其结构已被确定[94]，如图5-27所示。

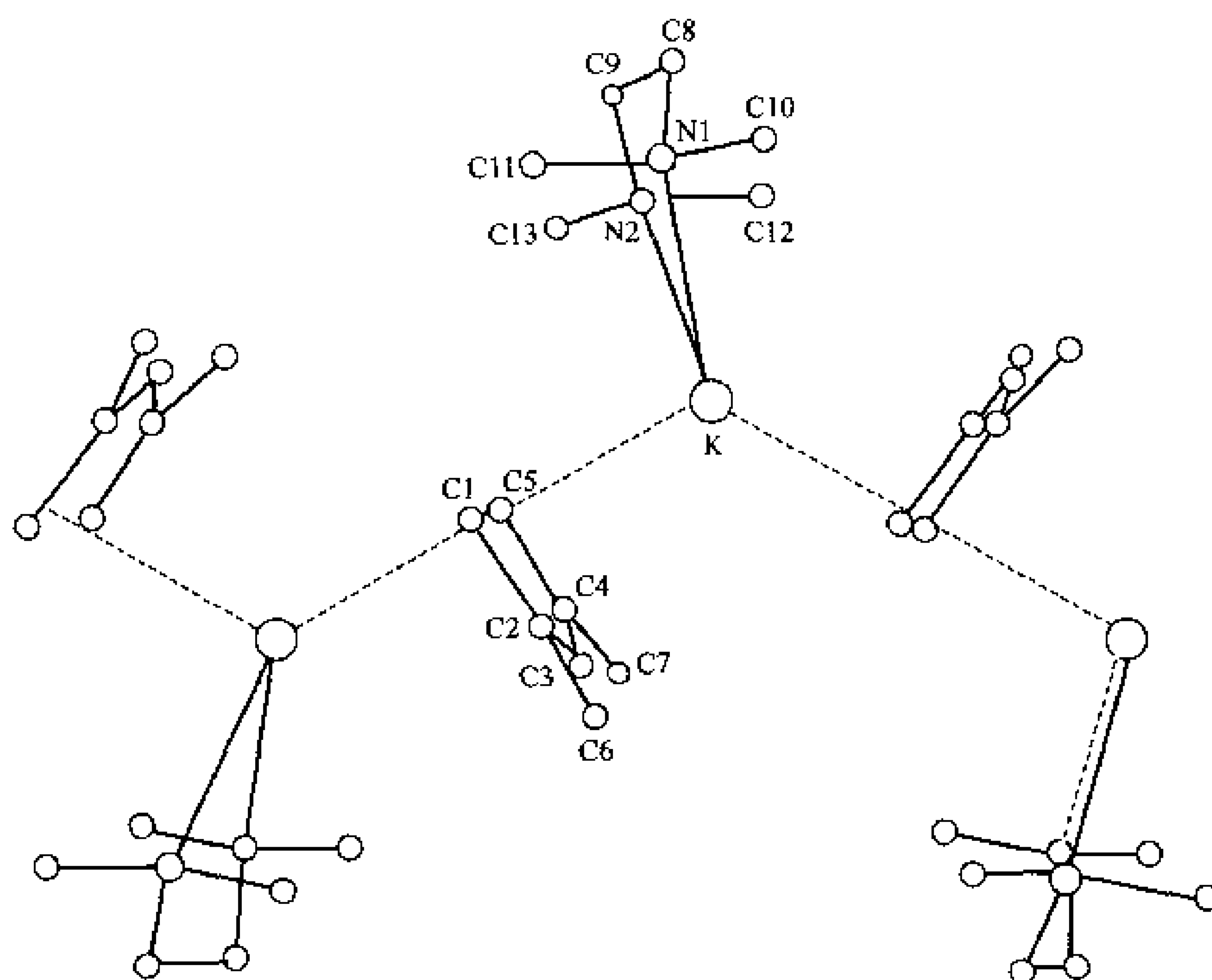
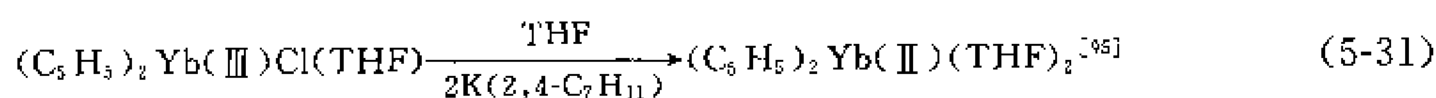


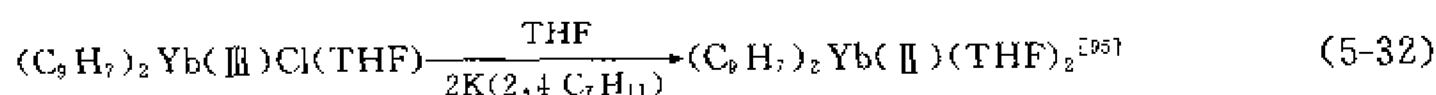
图 5-27　配合物 $(2,4\text{-}C_7H_{11})K \cdot TMEDA$ 的晶体结构

$(2,4\text{-}C_7H_{11})^-$呈平面U形构型，每个K离子与一个TMEDA相连，以$(2,4\text{-}C_7H_{11})^-$为桥，形成一个折叠链。K离子到$(2,4\text{-}C_7H_{11})^-$的平均距离K-C(1,5)、K-C(2,4)和K-C(3)分别为0.3123nm、0.3216nm、0.3248nm。

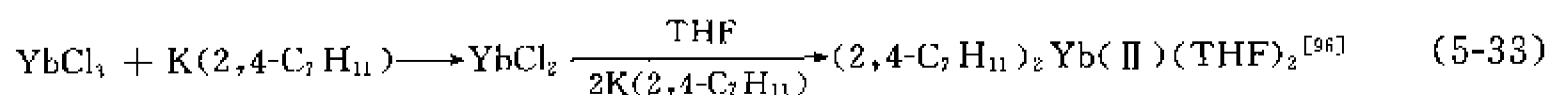
2,4-二甲基戊二烯基钾具有极强的还原性，它能够把Yb^{3+}还原成Yb^{2+}，但不能把Sm^{3+}还原成Sm^{2+}，它的还原电位介于$E_{Yb^{3+}/Yb^{2+}}$（$-1.1V$）和$E_{Sm^{3+}/Sm^{2+}}$（$-1.5V$）之间，见式(5-31)～式(5-33)。



$$(C_5H_5)_2Yb(\text{Ⅲ})Cl(THF) \xrightarrow[2K(2,4\text{-}C_7H_{11})]{THF} (C_5H_5)_2Yb(\text{Ⅱ})(THF)_2{}^{[95]} \quad (5\text{-}31)$$



$$(C_9H_7)_2Yb(\text{Ⅲ})Cl(THF) \xrightarrow[2K(2,4\text{-}C_7H_{11})]{THF} (C_9H_7)_2Yb(\text{Ⅱ})(THF)_2{}^{[95]} \quad (5\text{-}32)$$



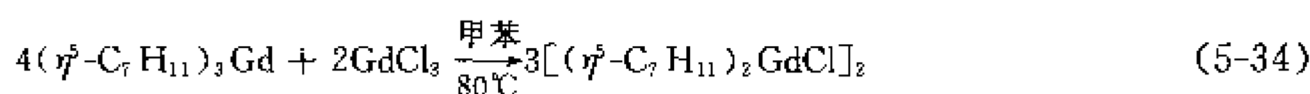
$$YbCl_3 + K(2,4\text{-}C_7H_{11}) \longrightarrow YbCl_2 \xrightarrow[2K(2,4\text{-}C_7H_{11})]{THF} (2,4\text{-}C_7H_{11})_2Yb(\text{Ⅱ})(THF)_2{}^{[96]} \quad (5\text{-}33)$$

5.4.2 单 2,4-二甲基戊二烯基稀土金属二氯配合物的合成

有关单 2,4-二甲基戊二烯基稀土金属二氯配合物(η^5-C_7H_{11})$LnCl_2$ · 3THF（Ln=Pr，Nd，Sm，Gd）[97]的研究早在 1991 年就有报道，但是没有得到晶体结构。

5.4.3 双 2,4-二甲基戊二烯基稀土金属氯化物的合成

到目前为止，只有一种双 2,4-二甲基戊二烯基氯化钆[(η^5-C_7H_{11})$_2$GdCl]$_2$ 的晶体结构得到了测定。与通常的合成二配体稀土金属化合物的方法（稀土金属氯化物与配体的钾盐以 1∶2 摩尔比反应）不同，它是在甲苯中用（η^5-C_7H_{11})$_3$Gd 与 $GdCl_3$ 在较高的温度下进行歧化反应［式(5-34)］，得到双 2,4-二甲基戊二烯基钆氯化物（晶体结构见图 5-28)。



$$4(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_3Gd + 2GdCl_3 \xrightarrow[80℃]{\text{甲苯}} 3[(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_2GdCl]_2 \qquad (5\text{-}34)$$

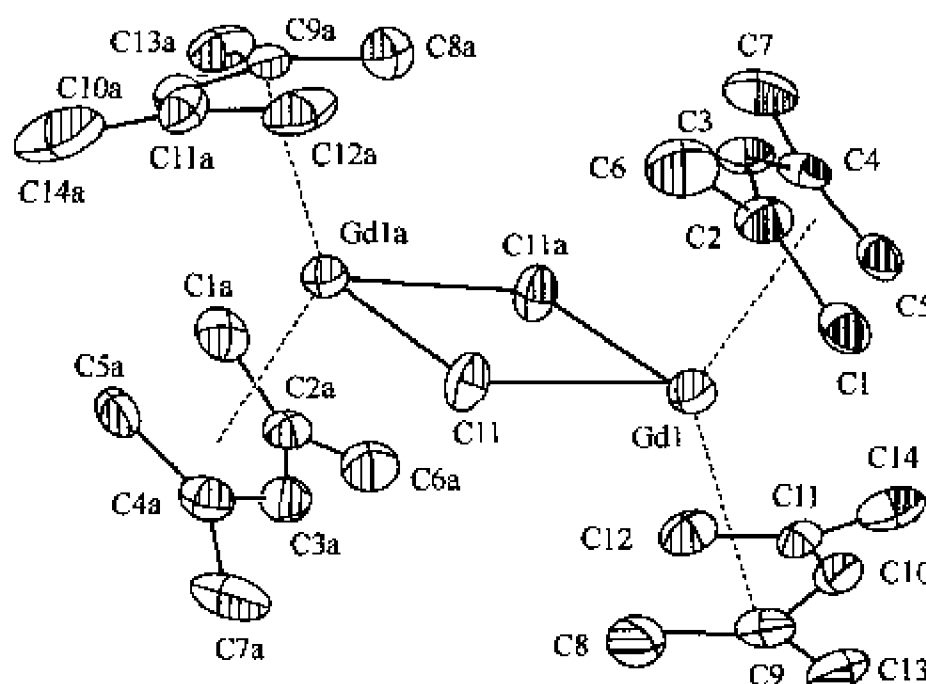


图 5-28 配合物[(η^5-C_7H_{11})$_2$GdCl]$_2$ 的晶体结构

[(η^5-C_7H_{11})$_2$GdCl]$_2$ 配合物通过两个氯原子桥形成二聚体，以满足 Gd 原子对配位的要求。2,4-二甲基戊二烯基配体呈 U 形构象，以 η^5 形式与中心离子 Gd 配位。由于空间位阻的原因，与同一金属离子配位的两个戊二烯基呈反式构象（如图 5-29 所示)，避免了甲基之间的相互排斥。从二聚体整体结构看，4 个戊二烯基配体在同一平面内，首尾呼应，呈椭圆形排列，以降低配体之间的排斥力。

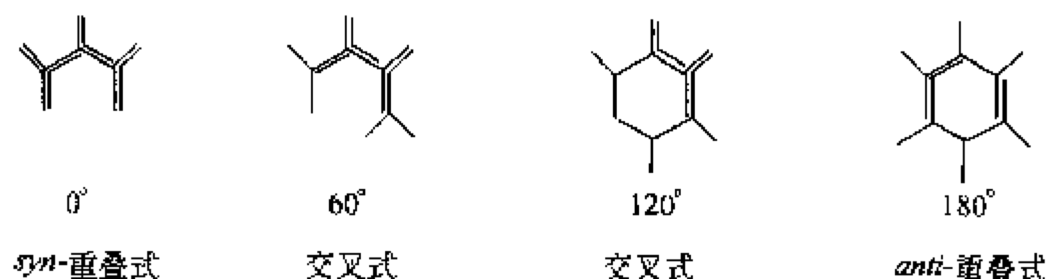
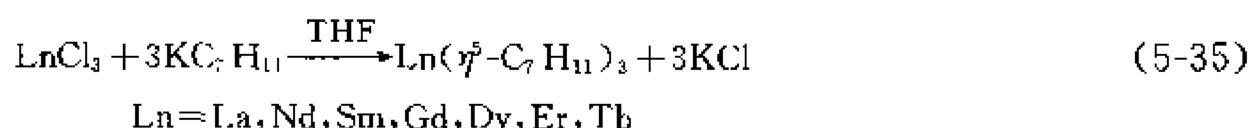


图 5-29 2,4-环戊二烯基配体的构象

5.4.4 三 2,4-二甲基戊二烯基稀土金属配合物的合成

用无水氯化稀土金属与 2,4-二甲基戊二烯基钾以 1∶3 的摩尔比在 THF 中反应即得三 2,4-二甲基戊二烯基稀土金属配合物，见式(5-35)。



$$LnCl_3 + 3KC_7H_{11} \xrightarrow{THF} Ln(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_3 + 3KCl \qquad (5\text{-}35)$$

$$Ln=La,Nd,Sm,Gd,Dy,Er,Tb$$

其中，Nd、Gd、Dy 三种配合物的结构相同，配合物分子由中心离子与三个 $(2,4\text{-}C_7H_{11})^-$ 通过 π 键配位而成，具有非常近似的 C_{3h} 对称性。配合物 $(2,4\text{-}C_7H_{11})_3Dy$ 的晶体结构见图 5-30。

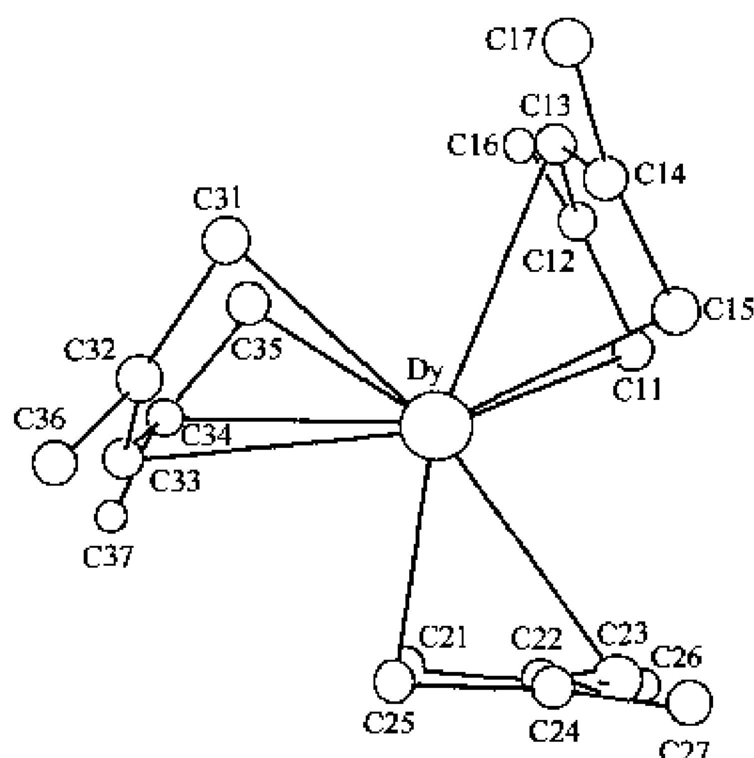


图 5-30 配合物 $(2,4\text{-}C_7H_{11})_3Dy$ 的晶体结构

在铒配合物的晶胞中有两个独立的分子，而且晶胞参数也不同。在 $(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_3Ln$（Ln＝Nd，Gd，Dy）系列中，中心离子与碳原子的距离 Ln-C 和负离子的中心距离 Ln-Cent$[(2,4\text{-}C_7H_{11})^-]$ 随着离子半径的减小而减小，符合镧系收缩规律。而铒配合物中的中心离子 Er 与碳原子的距离 Er-C 和 Er-Cent 却大于 Gd 配合物、Dy 配合物中相应的键长。在铽配合物 $(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_3Tb \cdot 1/2THF$ 的晶胞中含有溶剂分子 THF，THF 分子不与中心离子 Tb^{3+} 配位成键（图 5-31），只是起填充晶胞中空隙的作用，在室温条件下，晶体极易失去 THF 分子而风化碎裂。

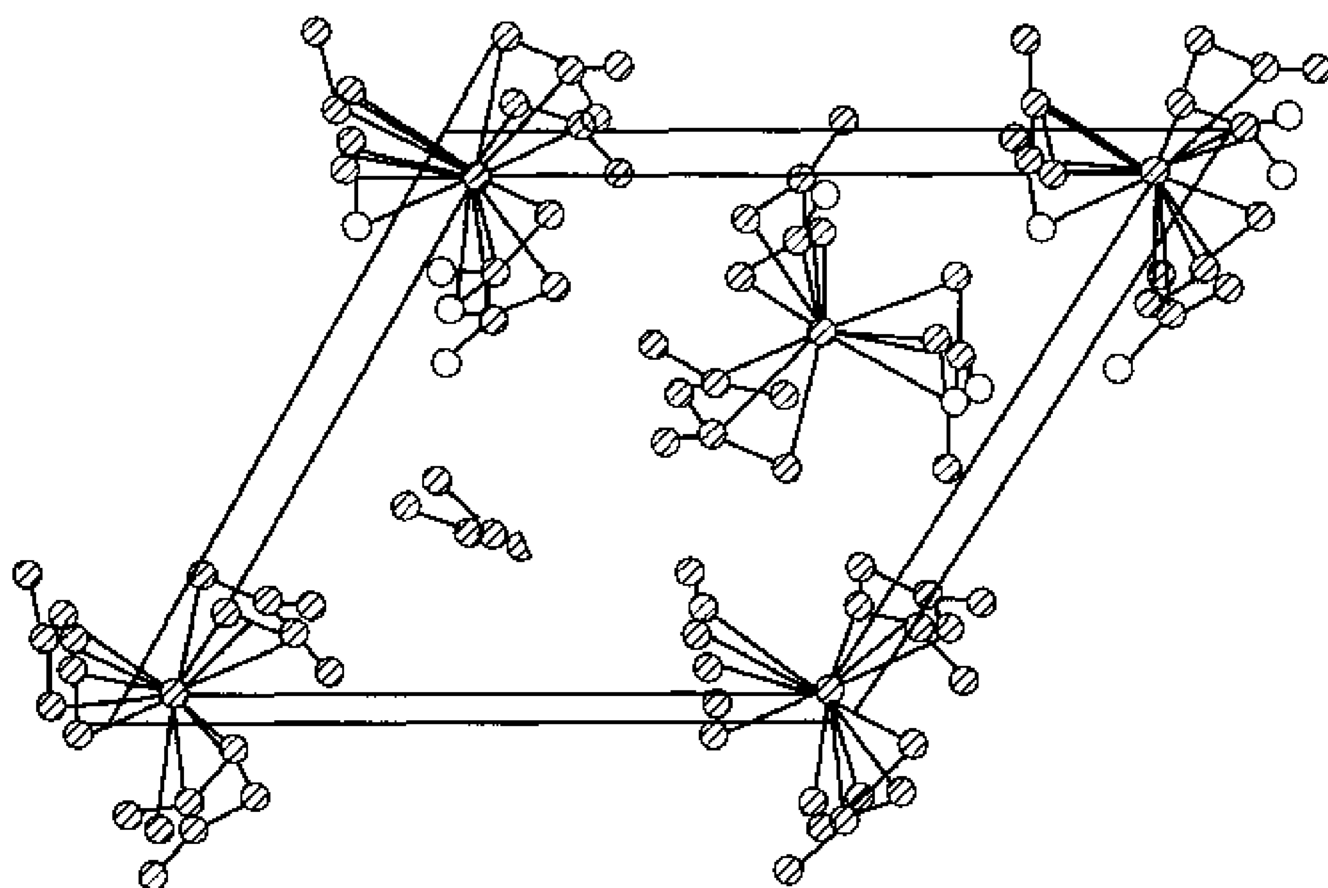
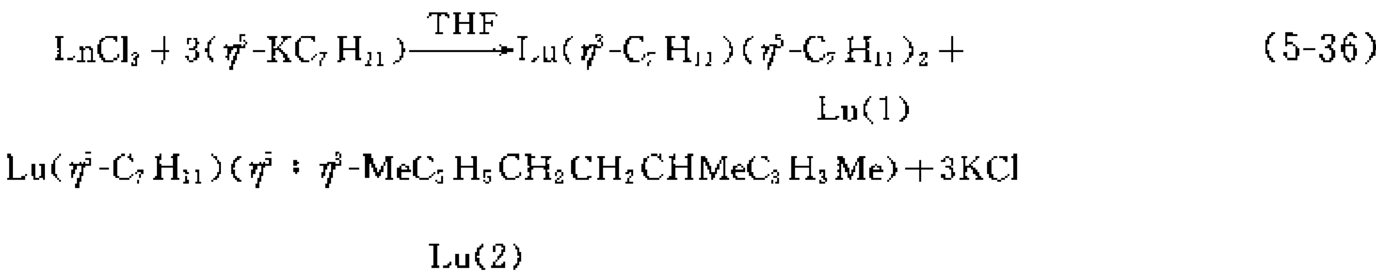


图 5-31 配合物 $(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_3Tb \cdot 1/2THF$ 的堆积图

当无水氯化镥与2,4-二甲基戊二烯基钾以1∶3摩尔比反应时不会生成（η^5-C_7H_{11})$_3$Lu，而是生成两种结构不同的稀土金属配合物Lu(**1**)和Lu(**2**)，反应见式(5-36)。



$$LnCl_3 + 3(\eta^5\text{-}KC_7H_{11}) \xrightarrow{THF} Lu(\eta^3\text{-}C_7H_{11})(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_2 + \quad (5\text{-}36)$$

$$\text{Lu(1)}$$

$$Lu(\eta^5\text{-}C_7H_{11})(\eta^5 : \eta^3\text{-}MeC_5H_5CH_2CH_2CHMeC_3H_3Me) + 3KCl$$

$$\text{Lu(2)}$$

Lu(**1**)配合物的收率为46%，晶体为橘黄色；Lu(**2**)配合物的收率为5%，晶体为橄榄绿色。它们的结构如图5-32所示。

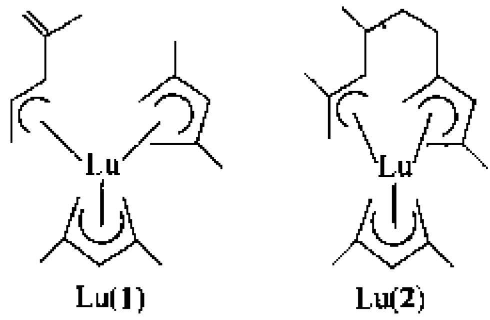
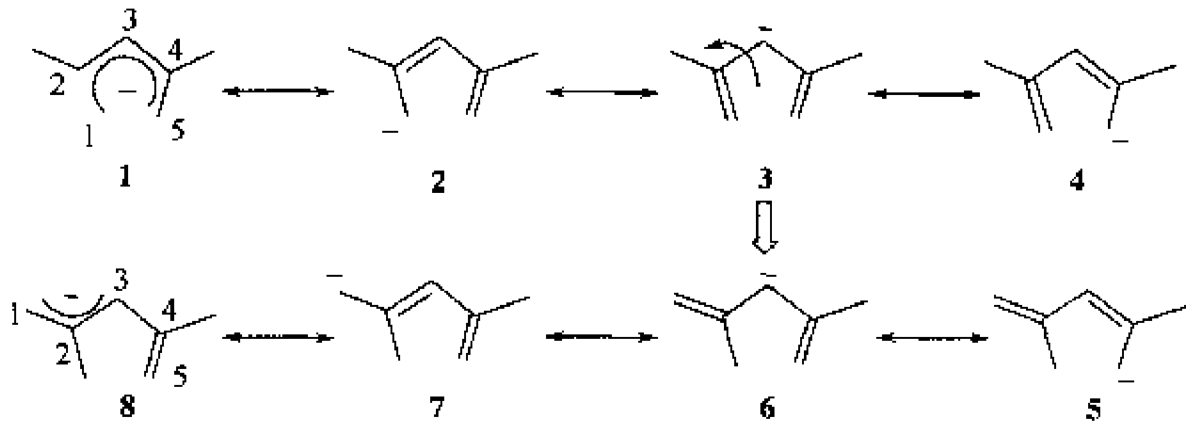


图 5-32　Lu(**1**)和Lu(**2**)的结构

在Lu(**1**)配合物中，由于Lu^{3+}的半径较小，只有两个（2,4-C_7H_{11})$^-$与中心离子以η^5键的形式配位，而另一个(2,4-C_7H_{11})$^-$却以η^3键的形式配位。这说明2,4-二甲基戊二烯配体可以在不同的空间环境中以不同的形式配位，具有极强的灵活性。这是由于(2,4-C_7H_{11})$^-$具有不同的共振结构，见图式5-3。



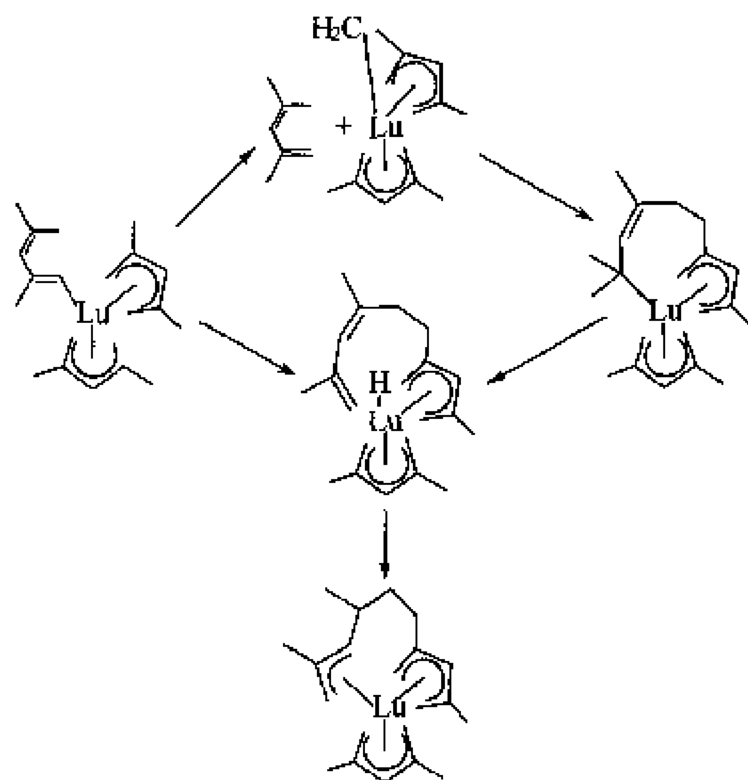
图式 5-3　(2,4-C_7H_{11})$^-$的不同的共振结构

作为副产物的Lu(**2**)配合物，只有一个（2,4-C_7H_{11})$^-$与Lu^{3+}以η^5键的形式配位；而另两个(2,4-C_7H_{11})$^-$发生歧化反应形成一种新的二价负离子［$MeC_5H_5CH_2CH_2CHMeC_3H_3Me$]$^{2-}$，与中心离子以两种不同的形式（$\eta^5$和$\eta^3$）配位成键。这是由于（$\eta^5$-$C_7H_{11}$)$_3$Nd配合物中的配位空间已经非常拥挤，而$Lu^{3+}$离子半径比$Nd^{3+}$离子半径小很多，因此，为避免形成空间位阻极大的三配化合物，一种方法是生成配合物Lu(**1**)；而另一种方法是由于Lu^{3+}活化碳-氢键而避免金属离子与配体的重组，从而生成Lu(**2**)配合物。其反应机理如图式5-4所示。

5.4.5　2,4-二甲基戊二烯基三价稀土金属配合物反应活性的研究

Taube等报道了一种结构非常特别的配合物(η^5-C_7H_{11})$_6$$Ln_6Cl_{12}(THF)_2$[106]，它是由($\eta^5$-$C_7H_{11}$)$_3$Nd与$NdCl_3$·2THF反应得到的。其结构如图5-33所示。

配合物中的 Nd_3Cl_5 通过两个氯原子桥形成一种扭曲的六角双锥体。而其他的 6 个 (2，4-C_7H_{11})$^-$ 与 Nd^{3+} 以 η^5 形式配位成键。



图式 5-4 氯与镥与 2,4-二甲基戊二烯基钾反应的机理

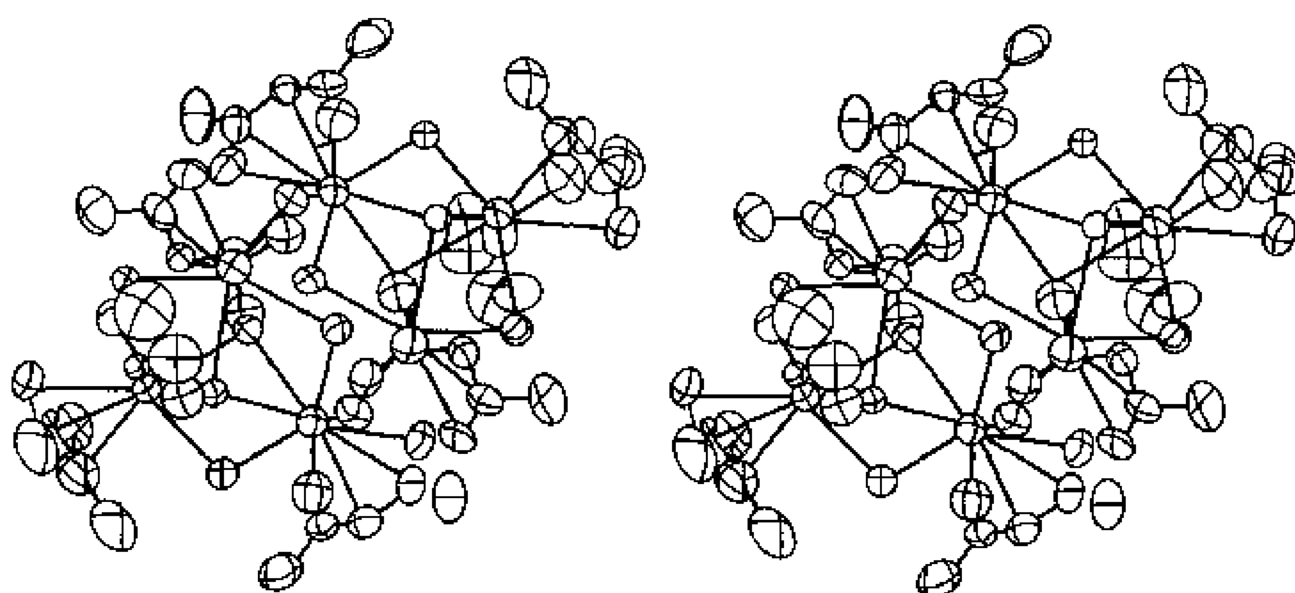
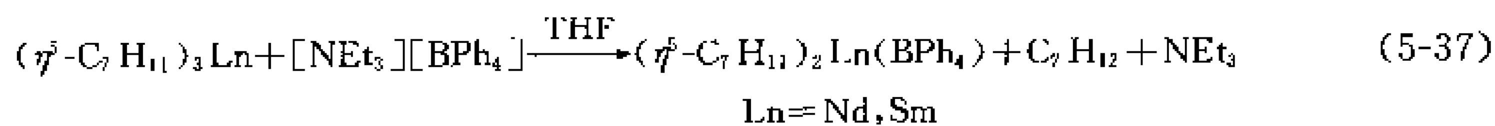


图 5-33 配合物(η^5-C_7H_{11})$_6$$Ln_6Cl_{12}(THF)_2$的晶体结构

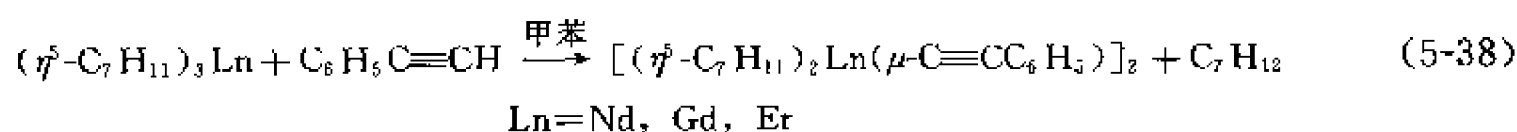
Nicf 进行了三(2,4-二甲基戊二烯基)稀土金属化合物对 [NEt_3][BPh_4] 反应活性的研究[99]，但是没有得到配合物的晶体结构。反应见式(5-37)。



$$(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_3Ln+[NEt_3][BPh_4]\xrightarrow{THF}(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_2Ln(BPh_4)+C_7H_{12}+NEt_3 \quad (5\text{-}37)$$

$$Ln=Nd,Sm$$

作者进行了三 (2,4-二甲基戊二烯基) 稀土金属化合物对苯乙炔反应活性的研究[107,108]。其反应见式 (5-38)，晶体结构见图 5-34。



$$(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_3Ln+C_6H_5C{\equiv}CH\xrightarrow{甲苯}[(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_2Ln(\mu\text{-}C{\equiv}CC_6H_5)]_2+C_7H_{12} \quad (5\text{-}38)$$

$$Ln=Nd,\ Gd,\ Er$$

以上三种配合物 [(η^5-C_7H_{11})$_2$Ln(μ-C≡CPh)]$_2$(Ln = Nd,Gd,Er) 的晶体结构都被测定，它们具有相似的结构。

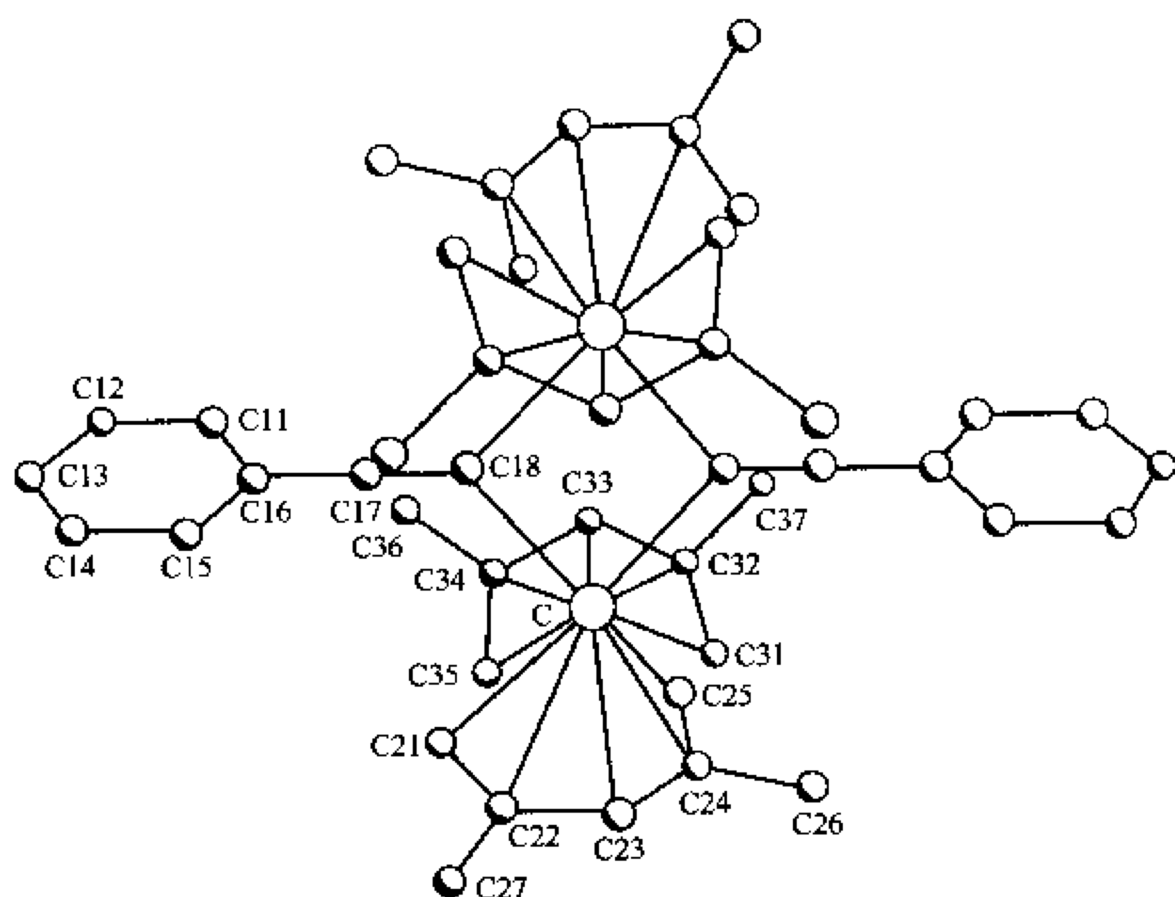


图 5-34 配合物 $[(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_2Er(\mu\text{-}C{\equiv}CPh)]_2$ 的晶体结构

该类配合物是一个以亚甲基为桥联的二聚体。$(2,4\text{-}C_7H_{11})^-$ 呈平面 U 形构型。两个 $(2,4\text{-}C_7H_{11})^-$ 平面呈反式构象，它们之间的夹角分别是 128.4°（Nd）、123.3°（Gd）、123.7°（Er）。在 Nd 配合物中中心离子到两个亚甲基的距离分别是 0.2560nm 和 0.2552nm，这说明两个甲基桥是对称的。而 Gd 配合物和 Er 配合物中中心离子到两个亚甲基的距离分别是 0.2512（0.2512）nm 和 0.2566（0.2557）nm，因此两个甲基桥是不对称的。

作者研究了 $(2,4\text{-}C_7H_{11})_2NdCl \cdot THF\text{-}AlEt_3$ 体系对丁二烯的催化聚合活性[109]。溶剂对催化活性的影响较大，以甲苯为溶剂时活性较低，而在环戊烷溶剂体系中得到的聚合物的凝胶量较高（50%左右）。在主催化剂用量相同的条件下，不同的铝/钕摩尔比对单体的转化率的影响很大。不同的溶剂及铝/钕摩尔比对聚合物的微观结构的影响很小。

2,4-二甲基戊二烯基三价稀土金属有机配合物的表征结果见表 5-3。

表 5-3 2,4-二甲基戊二烯基三价稀土金属有机配合物的表征

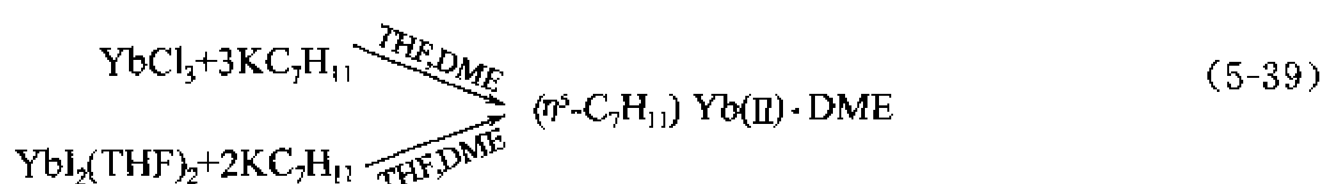
配 合 物	Ln	颜色，表征方法
$(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_3Ln$	La	橘黄，IR[97]
	Nd	绿，X 射线，NMR，IR[6,98]
	Sm	粉红，IR，NMR[99]
	Gd	黄，X 射线[100]
	Dy	黄，X 射线，IR[101]（图 5-30）
	Er	黄，X 射线，IR[101]
$(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_3Ln \cdot 1/2THF$	Tb	黄，X 射线，IR[102]（图 5-31）
$(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_2Ln(\eta^3\text{-}C_7H_{11})$	Lu	橘黄，X 射线，NMR，melt./dec.[103]
$(\eta^5\text{-}C_7H_{11})Ln(\eta^5:\eta^3\text{-}MeC_5H_5CH_2CH_2CHMeC_3H_3Me)$	Lu	橄榄绿，X 射线，NMR，IR[104]
$(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_2LnCl \cdot THF$	Nd	棕绿，IR[97]
	Sm	棕，IR[97]
$[(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_2LnCl]_2$	Gd	黄，X 射线[105]（图 5-28）
$(\eta^5\text{-}C_7H_{11})LnCl_2 \cdot 3THF$	Pr	黄绿，IR，NMR，MS[97]
	Nd	暗紫，IR，NMR，MS[97]
	Sm	暗黄，IR，NMR，MS[97]
	Gd	暗黄，IR，NMR，MS[97]

续表

配合物	Ln	颜色,表征方法
$(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_6Ln_6Cl_{12}(THF)_2$	Nd	红，X 射线[106]（图 5-33）
$(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_2Ln(BPh_4)$	Nd	黄，NMR[99]
	Sm	紫，NMR[99]
$[(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_2Ln(\mu\text{-}C\equiv CPh)]_2$	Nd	红，X 射线，IR[107]
	Gd	红，X 射线，IR，MS[108]
	Er	红，X 射线，IR，MS[108]

5.5 2,4-二甲基戊二烯基二价稀土金属有机配合物的合成

Nief 等报道了二价 $(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_2Yb(\text{II})\cdot DME$ 配合物（晶体结构见图 5-35）的两种不同的合成方法[99]。一种方法是用 $YbCl_3$ 与 $[K(C_7H_{11})]$ 以 1∶3 摩尔比反应，由于 2,4-二甲基戊二烯基钾的强还原性，而生成二价镱配合物，收率 20%；另一种方法是 YbI_2 与 $[K(C_7H_{11})]$ 以 1∶2 摩尔比反应制得，收率 60%。反应见式（5-39）。



(5-39)

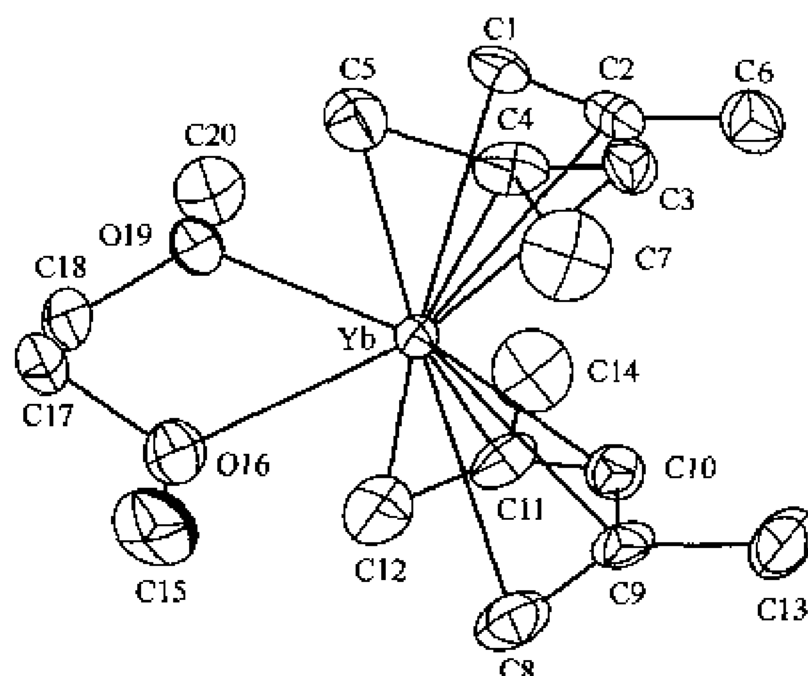


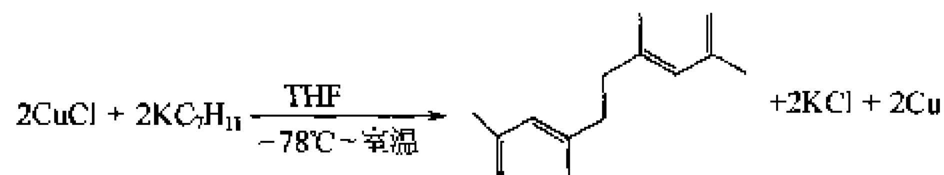
图 5-35 配合物 $(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_2Yb\cdot DME$ 的晶体结构

如图 5-35 所示，$(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_2Yb(\text{II})\cdot DME$ 配合物与 $Cp_2Yb\cdot DME$[110] 配合物有相似的夹心结构。中心原子与两个 $(2,4\text{-}C_7H_{11})^-$ 以 η^5 形式配位，与 DME 分子通过氧原子配位。两个戊二烯平面并非平行，二面角为 31.4°，两个平面的构象夹角为 47.1°，接近于顺式构象（60°）。

作者研究了二价 $(\eta^5\text{-}C_7H_{11})_2Yb(\text{II})\cdot DME$ 配合物对极性单体的催化聚合活性[111]。在 −78℃下，催化剂 $(10^{-5}\,mol)$/单体(g)＝10，所得的分子量 $M_w = 1.02\times10^5$，转化率为 95%，聚合物的微观结构主要是间规（55.5%）。

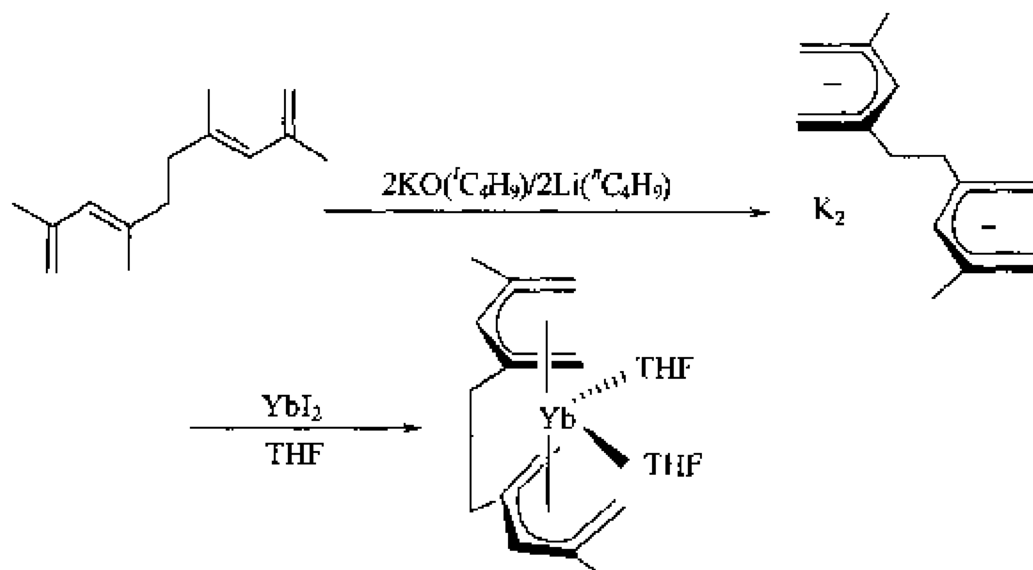
5.6 桥联二（甲基戊二烯基）稀土金属配合物的合成

2,4,7,9-四甲基-1,3,7,9-癸四烯是由2,4-二甲基戊二烯基钾与CuCl在THF中反应生成的[112]，产率81.5%。其反应见图式5-5。



图式 5-5　2,4,7,9-四甲基-1,3,7,9-癸四烯的合成

2,4,7,9-四甲基-1,3,7,9-癸四烯质子化后在THF溶液中与$YbI_2 \cdot 3THF$反应生成$Yb[4,4'-(CH_2)_2(2-C_6H_8)_2](THF)_2$配合物[112]（图式5-6），晶体为绿色，收率70%。



图式 5-6　$Yb[4,4'-(CH_2)_2(2-C_6H_8)_2](THF)_2$配合物的合成

配合物的结构如图5-36所示，中心原子Yb与两个戊二烯基及两个THF分子配位成键，两个戊二烯基平面并非平行，它们的夹角为50.6°，其扭曲角为84.8°。O-Yb-O′的角度为86.8°。Yb-O的键长为0.2414nm与配合物$[1,3-(CH_2)_3(C_5H_4)_2]Yb(THF)_2$[113]中的Yb-O的键长0.2415nm相近。而中心离子Yb到碳原子的平均距离为0.280nm，明显大于$[1,3-(CH_2)_3(C_5H_4)_2]Yb(THF)_2$中的平均键长0.2697nm，这说明开环戊二烯配合物中的金属离子与碳原子的配位键较弱。

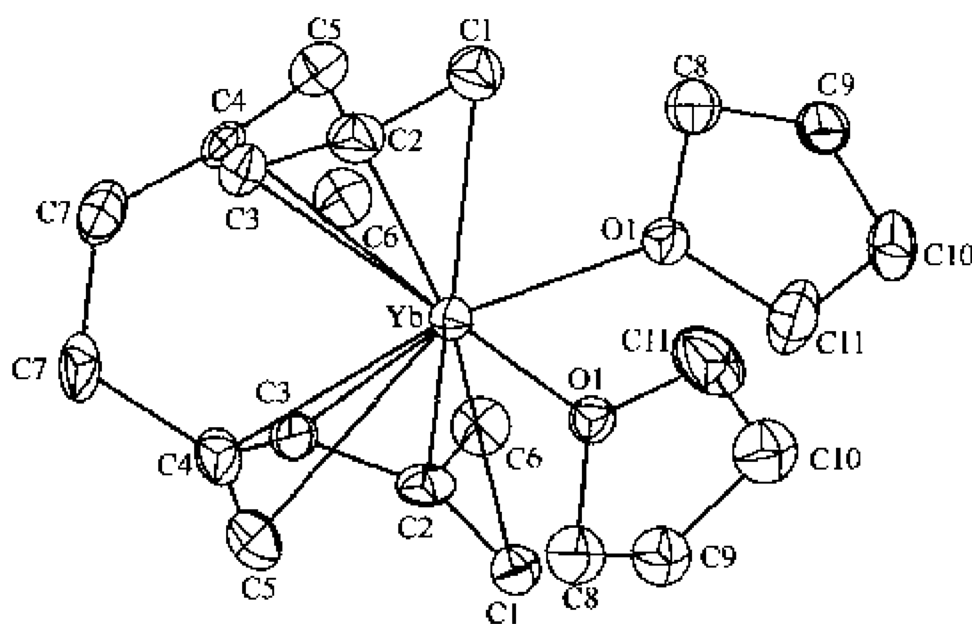


图 5-36　配合物$Yb[4,4'-(CH_2)_2(2-C_6H_8)_2](THF)_2$的晶体结构

5.7 展望

自从 1969 年 Hayes 和 Thomas 首次合成了环辛四烯基稀土金属配合物以来，至今才有 30 多年的历史；1982 年，Ernst 首次合成了三(2,4-二甲基戊二烯基)钕配合物，至今也只有 20 多年的历史。可见这是有待开发的新学术领域。环辛四烯基稀土金属配合物的合成在 20 世纪 90 年代得到了惊人的发展，合成了多种取代环辛四烯基稀土金属配合物，包括两价稀土金属配合物和四价稀土金属配合物。合成是化学之源，没有合成则没有发展。以环辛四烯基和戊二烯基为配体的稀土金属有机配合物和环戊二烯基稀土金属有机配合物相比，在配合物的合成、结构和性能的研究上都远远不如后者。环辛四烯基和环戊二烯基配体都是以 π 键与稀土金属原子相结合，在合成方法上也很相似，但以取代环辛四烯基为配体的稀土金属配合物，尤其是二价稀土金属配合物合成在数量上是很少的。以取代环辛四烯基为配体能改善稀土金属配合物在非极性溶剂中的溶解性，特别有利于四价铈配合物的稳定性；而二价稀土金属环辛四烯基和戊二烯基配合物可作为催化剂，催化极性单体的聚合。除此之外，环辛四烯基多价态稀土金属配合物作为量子化学计算模型，具有重要意义。所以说，在此学术领域上未来有广阔的发展前景。

参 考 文 献

1 Hayes R G，Thomas J L. J Am Chem Soc，1969，91：6876
2 Thomas J L，Hayes R G. J Organomet Chem，1970，23：487
3 Mares F，Hodgson K，Streitwieser A. J Organomet Chem，1970，24：C68
4 Hodgson K O，Mares F，Stark D F，Streitwieser A. J Am Chem Soc，1973，95：8650
5 Westerhof A，Deliefde Meijer N J. J Organomet Chem，1976，116：319
6 Ernst R D，Cyhbaluk T H. Organometallics，1982，1：708
7 Brooks J J，Rhine W，Stucky G D. J Am Chem Soc，1972，94：7346
8 Rhine W E，Stucky G D. J Am Chem Soc，1975，97：737
9 Rhine W E，Davis J，Stucky G D. J Am Chem Soc，1975，97：2079
10 Aoyagi T，Shearer H M M，Wade K，Whitehead G. J Organomet Chem，1979，175：21
11 Hu N，Gong L，Jin Z，Chen W. J Organomet Chem，1988，352：61
12 Wayda A L，Cheng S，Mukerji I. J Organomet Chem，1987，330：C17
13 Wayda A L，Mukerji I，Dye J L，Rogers R D. Organometallics，1987，6：1328
14 Kinsley S A，Streitwieser Jr A，Zalkin A. Organometallics，1985，4：52
15 Kinsky S A，Streitwieser Jr A，Zalkin A. Acta Cryst，1986，C42：1092
16 Evans W J，Shreeve J L，Ziller J W. Polyhedron，1995，14：2945
17 Evans W J，Johnston M A，Clark R D，Anwander R，Ziller J W. Polyhedron，2001，20：2483
18 Westerhof A，Deliefde Meijer H J. J Organomet Chem，1976，116：319
19 Wayda A L. Organometallics，1983，2：565
20 Schumann H，Köhn R D，Reier F W，Dietrich A，Pichardt J. Organometallics，1989，8：1388
21 Xia J，Jin Z，Wei G，Chen W. Jiegou Huaxue (J Struct Chem)，1992，11：113
22 Hodgson K O，Mares F，Steitwieser A. J Organomet Chem，1971，28：C24
23 Hodgson K O，Raymond K N. Inorg Chem，1972，11：171
24 Shen Q，Chen W，Jin Y，Shan C. Pure Appl Chem，1988，60：1251
25 Mashima K，Nakayama Y，et al. J Organomet Chem，1994，473：85
26 Arndt S，Trifonov A，Spanil T P，Okuda J，Kitomura M，Takahashi T. J Organomet Chem，2002，647，158

27 Edelmann F T, Freckmann D M M, Schumann H. Chem Rev, 2002, 102: 1886
28 Burton N C, Cloke F G N, Hitchcock P B, De Lemos H C, Sameh A A. J Chem Soc Chem Commun, 1989, 1462
29 Burton N C, Cloke F G N, Joseph S C P, Karamallakis H, Sameh A A. J Organomet Chem, 1993, 462: 39
30 Wetzel T G, Roesky P W. Organometallics, 1998, 17: 4009
31 Wetzel T G, Dehnen S, Roesky P W. Organometallics, 1999, 18: 3835
32 Edemann F T. New J Chem, 1995, 19: 535
33 Mashima K, Takaya H. Tetrahedron Lett, 1989, 30: 3697
34 Killmann U, Schöfer M, Herbst-Irmer R, Edelmann F T. J Organomet Chem, 1994, 469: C10
35 Mashima K, Shibahara T, Nakayama Y, Nakamura A. J Organomet Chem, 1998, 559: 197
36 Kilimann U, Edelmann F T. J Organomet Chem, 1994, 469: C5
37 Stehr J, Fischer R D. J Organomet Chem, 1992, 430: C1
38 Schumann H, Winterfeld J, Görlitz F H, Pickardt J. J Chem Soc Chem Commun, 1993, 623
39 Schumann H, Winterfeld J, Esser L, Kociok-Konn G. Angew Chem, 1993, 105: 1212; Angew Chem Int Ed Engl, 1993, 32: 1208
40 Schumann H, Winterfeld J, Köhn R D, Sun J, Dietrich A. Chem Ber, 1993, 126, 907
41 Zhang S, Wei C, Chen W, Liu J. Polyhedron, 1994, 13: 1927
42 Cendroski-Guillaume S M, Le Gland G, Nierlich M, Ephritikhine M. Organometallics, 2000, 19: 5654
43 Fryzuk M D, Jafarpour L, Kerton F M, Love J B, Rettig S J. Angew Chem, 2000, 112: 783; Angew Chem Int Ed, 2000, 39: 767
44 Poremba P, Edelmann F T. J Organomet Chem, 1997, 549: 101
45 Mashima K, Nakayama Y, Kaneshisa N, Kai Y, Nakamura A. J Chem Soc Chem Commun, 1993, 1847
46 Aleksanyan T, Garbusova I A, Chernyshova T M, Toddres Z V, Leonov M R, Gramateeva N J. J Organomet Chem, 1981, 217: 169
47 Kilimann U, Schöfer M, Herbst Irmer R, Edelmann F T. J Organomet Chem, 1994, 469: C15
48 Greco A, Cesca S, Bertolini G. J Organomet Chem, 1976, 113: 321
49 Hodgson K O, Raymond K N. Inorg Chem, 1972, 11: 3030
50 Jin J, Jin Z, Wei G, Chen W. J Inorg Chem (Chin), 1993, 19: 326
51 Boussie T R, Eisenberg D C, Rigsbee J, Streitwieser A Jr, Zalkin A. Organometallics, 1991, 10: 1922
52 Dekock C W, Ely S R, Hopkins T E, Brault M A. Inorg Chem, 1978, 17: 625
53 Ely S R, Hopkins T E, Dekock C W. J Am Chem Soc, 1976, 98: 1624
54 Xia J, Jin Z, Chen W. J Chem Soc Chem Commun, 1991, 1214
55 Anfang S, Seybert G, Harms K, Geisler G, Massa W, Dehnicke K Z. Anorg Allg Chem, 1998, 624: 1187
56 Poremba P, Reissmann U, Noltemeyer M, Schmidt H G, Brüser W, Edelmann F T. J Organomet Chem, 1997, 544: 1
57 Edelmann F T. Angew Chem, 1995, 107: 2647; Angew Chem Int Ed Engl, 1995, 34: 2466
58 Streitwieser A Jr, Kinsley S A, Rigsbee J T, Fragala I L, Giliberto E, Rosch N. J Am Chem Soc, 1985, 107, 7786
59 Kilimann U, Herbst-Irmer R, Stalke D, Edelmann F T. Angew Chem, 1994, 106: 1684; Angew Chem Int Ed Engl, 1994, 33: 1618
60 Fischer R D. Angew Chem, 1994, 106: 2253; Angew Chem Int Ed Engl, 1994, 33: 2165
61 Reissmann U, Lameyer L, Stalke D, Poremba P, Edelmann F T. J Chem Soc Chem Commun, 1999, 1865
62 Jamerson J D, Masino A P, Takats J J. J Organomet Chem, 1974, 65: C33
63 Schumann H, Meese-Marktscheffel J A, Esser L. Chem Rev, 1995, 95: 865
64 Westerhof A, de Liefde Meijer H J. J Organomet Chem, 1978, 144, 61
65 Wen K, Jin Z, Chen W, J Chem Soc Chem Commun, 1991, 680
66 Wen K, Jin Z, Chen W. Chin J Appl Chem, 1992, 9: 98
67 Schumann H, Sun J, Dietrich A. Monatsch Chem, 1990, 121: 747
68 Schumann H, Glanz M, Winterfeld J, Hemling H. J Organomet Chem, 1993, 456: 77

69 Evans W J, Gonzales S L, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1991, 113: 7423
70 Booij M, Kiers N H, Heeres H J, Teuben J H. J Organomet Chem, 1989, 364: 79
71 Bruin P, Booij M, Teuben J H, Oskam A. J Organomet Chem, 1988, 350: 17
72 Recknagel A, Noltemeyer M, Edelmann F T. J Organomet Chem, 1991, 410: 53
73 Visseaux M, Dormond A, Kubicki M M, Moise C, Baudry D, Ephritikhine M. J Organomet Chem, 1992, 433: 95
74 Schumann H, Janiak C, Köhn R P, Loebel J, Dietrich A. J Organomet Chem, 1989, 365: 137
75 Xia J, Jin S, Chen W. Polyhedron, 1996, 15: 809
76 Xia J, Zhuang X, Jin Z, Chen W. Polyhedron, 1996, 15: 3399
77 Jin J, Zhuang X, Jin Z, Chen W. J Organomet Chem, 1995, 490: C8
78 Qian Y, Huang J. J Organomet Chem, 2002, 647: 100
79 Zhang S, Jin J, Wei G, Chen W, Liu J. J Organomet Chem, 1994, 483: 57
80 Jin J, Jin S, Jin Z, Chen W. Jiegou Huaxue (J Struct Chem), 1992, 11: 109
81 Jin J, Jin S, Jin Z, Chen W. J Chem Soc Chem Commun, 1991, 1328
82 Wen K, Jin Z, Chen W. Chinese Chem Letter, 1991, 2: 693
83 Wen K, Jin Z, Wei G, Chen W. Chin J Chem, 1992, 10: 331
84 Schumann H, Glanz M, Winterfeld J, Hemling H, Kuhn N, Bohnen H, Bläser D, Boese R. J Organomet Chem, 1995, 493: C14
85 Schumann H, Winterfeld J, Glanz M, Köhn R D, Hemling H. J Organomet Chem, 1994, 481: 275
86 Baudry D, Nief F, Ricard L. J Organomet Chem, 1994, 482: 125
87 Schumann H, Rosenthal Esther C E, Winterfeld J, Weimann R, Demtschuk J. J Organomet Chem, 1996, 507: 287
88 Evans W J, Clark R D, Ansari M A, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1998, 120: 9555
89 Evans W J, Johnston M A, Clark R D, Ziller J W. J Chem Soc Dalton Trans, 2000, 1609
90 Evans W J, Johnston M A, Greci M A, Ziller J W. Organometallics, 1999, 18: 1460
91 Schumann H, Albrecht I, Loeber J, Hahn E, Hussain M B, Van der helm D. Organometallics, 1986, 5: 1296
92 Wayda A L. J Organomet Chem, 1989, 361: 268
93 Yasuda H, Yamauchi M, Ohnuma Y, Nakamura A. Bull Chem Soc Jpn, 1981, 54: 1481
94 Gong L, Hu N, Jin Z, Chen W. J Organomet Chem, 1988, 352: 67
95 金玑洙. [学位论文]. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所
96 Zhang S, Liu J, Zhaung X, Huang J, Hu N, Chen W. Chem Res Chin Univ, 2000, 1 (17): 14
97 Cai X, Gong L, Chen W. Chin J Appl Chem, 1991, 8 (5): 21
98 Ernst R D. Chem Rev, 1988, 88: 1255
99 Baudry D, Nief F, Ricard L. J Organomet Chem, 1994, 482: 125
100 Hu N, Gong L, Jin Z, Chen W. J Inorganic Chem (China), 1989, 9: 107
101 Zhang S, Cui D, Cheng J, Jin J, Hu N, Chen W, Liu J. Chin J Appl Chem, 2001, 18 (5): 330
102 Qiu X, Liu J. Chin J Chem, 1991, 9: 101
103 Schumann H, Dietrich A. J Organomet Chem, 1991, 401: C33
104 Zielinskl M B, Drummond D K, Iyer P S, Leman J T, Evans W. J. Organometallics, 1995, 14: 3724
105 Wang J, Mu Y, Shi Z, Zhang S, Feng S. Chem J Chin Univ, 2000, 21 (6): 829
106 Sieler J, Simon A, Peters K, Taube R, Geitner M. J Organomet Chem, 1989, 362: 297
107 Zhang S, Liu J, Wei G, Jia H, Chen W. Chem Res Chin Univ, 1994, 10 (4): 308
108 Zhang S, Zhuang X, Zhang J, Chen W. J Organomet Chem, 1999, 584: 135
109 Cai X, Chen W. Cuihua Xuebao, 1991, 12 (1): 74
110 Jin J, Jin S, Chen W. J Organomet Chem, 1991, 412: 71
111 Zhang S, Liu J, Zhuang X, Hu N, Chen W. Chem Res Chin Univ, 2000, 17: 14
112 Weng W, Kunze K, Arif A M, Ernst R D. Organometallics, 1991, 10: 3643
113 Swamy S J, Loebel J, Schumann H. J Organomet Chem, 1989, 379: 51

第6章　稀土金属有机碳硼烷化合物的合成、结构和反应

6.1　引言

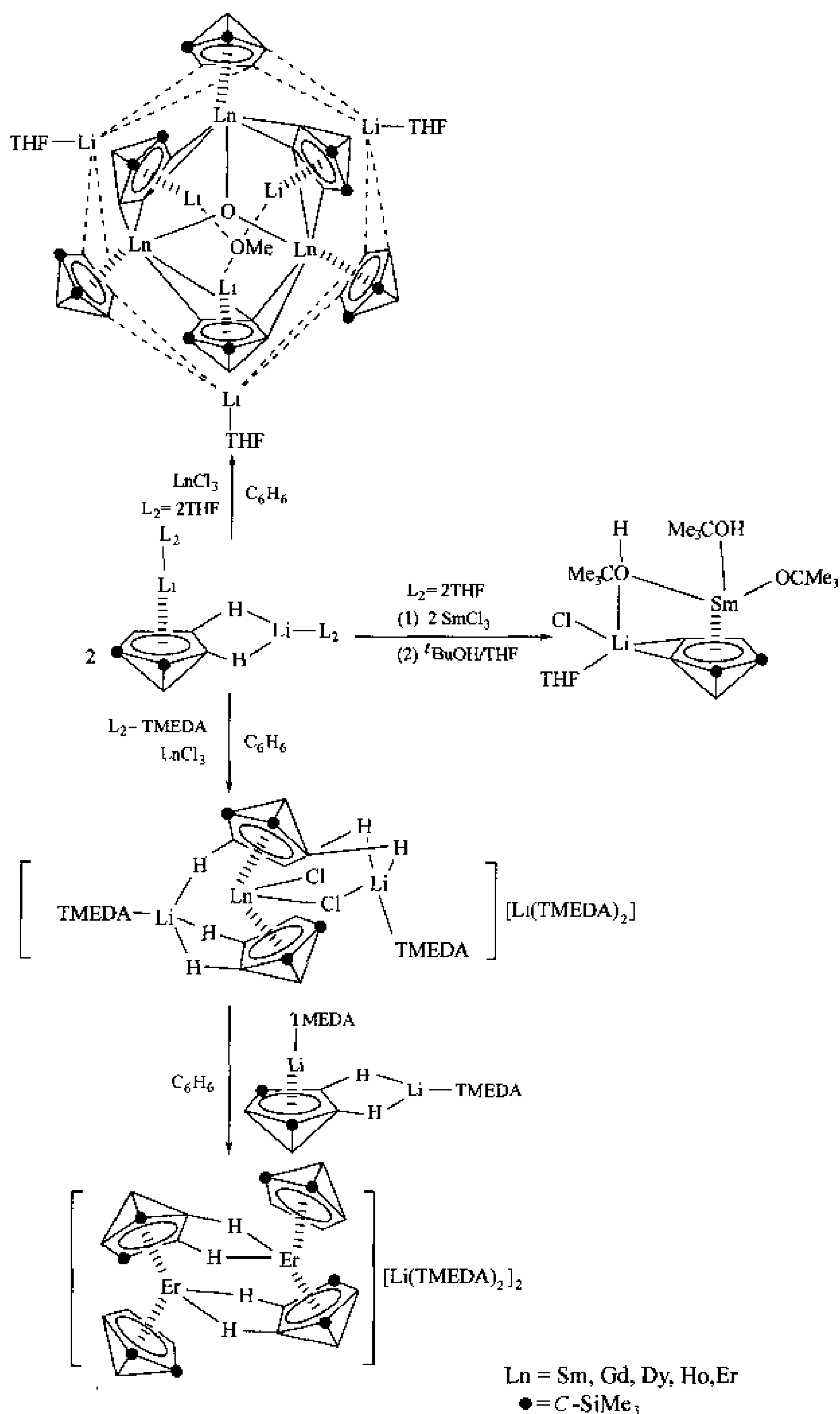
环戊二烯基($C_5H_5^-$)是最常见的有机 π 配体，而碳硼烷($C_2B_9H_{11}^{2-}$)则是最常见的无机 π 配体。它们具有相似的前线分子轨道，都能和中心金属离子形成 η^5-π 键。另一方面，由于电子和立体效应的差异，两者又各有特性。前者开辟了茂金属有机化学，后者导致了碳硼烷金属有机化学的产生。第一个碳硼烷金属有机配合物报道于 1965 年[1]，自那时起，d 区过渡金属有机碳硼烷化学得到了飞速的发展，该研究领域的研究成果已经总结在几篇综述性文章中[2,3a~3b]。相比之下，有关 f 区金属有机碳硼烷化学的研究较滞后，于 20 世纪 80 年代才刚刚开始，这方面的综述文章较少[3c-d]。

本章将结合作者的工作，对这个新兴领域的发展进行归纳和总结。内容包括钪和钇的碳硼烷配合物化学和镧系金属碳硼烷配合物化学。

6.2　含 C_2B_4 体系的稀土金属有机碳硼烷配合物

1992 年 Hosmane[4]首次将 C_2B_4 体系的碳硼烷配体引入到稀土金属有机化学中，合成了半夹心的镧系碳硼烷簇合物 $[\{\eta^5\text{-}[(Me_3Si)_2C_2B_4H_4]Ln\}_3][\{((Me_3Si)_2C_2B_4H_4)Li\}_3(\mu_3\text{-}OMe)][Li(THF)]_3(\mu_2\text{-}O)$ (Ln＝Sm,Gd,Tb,Dy,Ho)[4~6]（图式 6-1）。该反应重复性好，产率较高。THF 是惟一的氧源，所以推测 THF 是产物中氧原子的来源。化合物中氧原子的存在，极大地增加了此类半夹心稀土碳硼烷簇合物的稳定性，致使这类反应停留在此阶段，不会再与过量的 $LnCl_3$ 或碳硼烷配体的二锂盐继续反应。这些配合物的结构已经被 X 射线单晶衍射所证实，它们是由分别围绕着 CH_3O 的三个半夹心的锂碳硼烷单元和围绕着 O 的三个半夹心的稀土金属碳硼烷单元所组成，Ln_3O 的几何结构为一平面三角形，三个稀土金属原子等距离地分布在中心氧原子的周围。

$SmCl_3$ 与等摩尔量的 $[(Me_3Si)_2C_2B_4H_4]Li_2(THF)_4$ 在苯溶液中反应，然后再用混合溶剂 $^tBuOH/THF/$己烷重结晶，得到了钐的碳硼烷配合物 $\{[\eta^5\text{-}(Me_3Si)_2C_2B_4H_4]Sm(O^tBu)(^tBuOH)_2\}\{LiCl(THF)\}$[7]。X 射线单晶衍射分析表明，$Sm^{3+}$ 是与一个碳硼烷配体以 η^5 形式配位，同时又以 σ 键与三个分别来自于 $^tBuO^-$ 和 ^tBuOH 的氧原子配位，形成扭曲的四面体结构（图式 6-1）。Sm^{3+} 与笼原子的平均距离为 0.2794(9) nm，Sm-O(^tBuO)的距离[0.2101(6) nm] 要比 Sm-O(^tBuOH) 的距离 [0.2308(5) nm] 短得多，而且 C(^tBuO)-O(^tBuO)-Sm 之间的夹角明显地大于其他两个 C(^tBuOH)-O-Sm 的夹角。这些都说明 Sm 与 O(^tBuO)之间有一些多重键的性质。



图式 6-1 全夹心和半夹心的镧系碳硼烷簇合物的合成

为了确证图式 6-1 所述反应中氧原子的来源，四甲基乙二胺(TMEDA)配位的碳硼烷二锂盐被用来代替相应的 THF 配位的二锂盐进行反应。当 $LnCl_3$ 与 [$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$] $Li_2(TMEDA)_2$ 以 2∶1 的比例在苯中混合，得到了设想的全夹心的稀土金属碳硼烷配合物 [{η^5-$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$}$_2LnCl_2$][$Li_3(TMEDA)_4$] (Ln=Sm, Gd, Dy, Ho, Er)[8] (图式 6-1)。这些结果表明：①在没有 THF 存在的情况下，反应生成全夹心的稀土金属碳硼烷配合物；②图式 6-1 中 CH_3O^- 和 μ_3-O^{2-} 离子的产生可能是由 THF 降解所形成。X 射线单晶衍

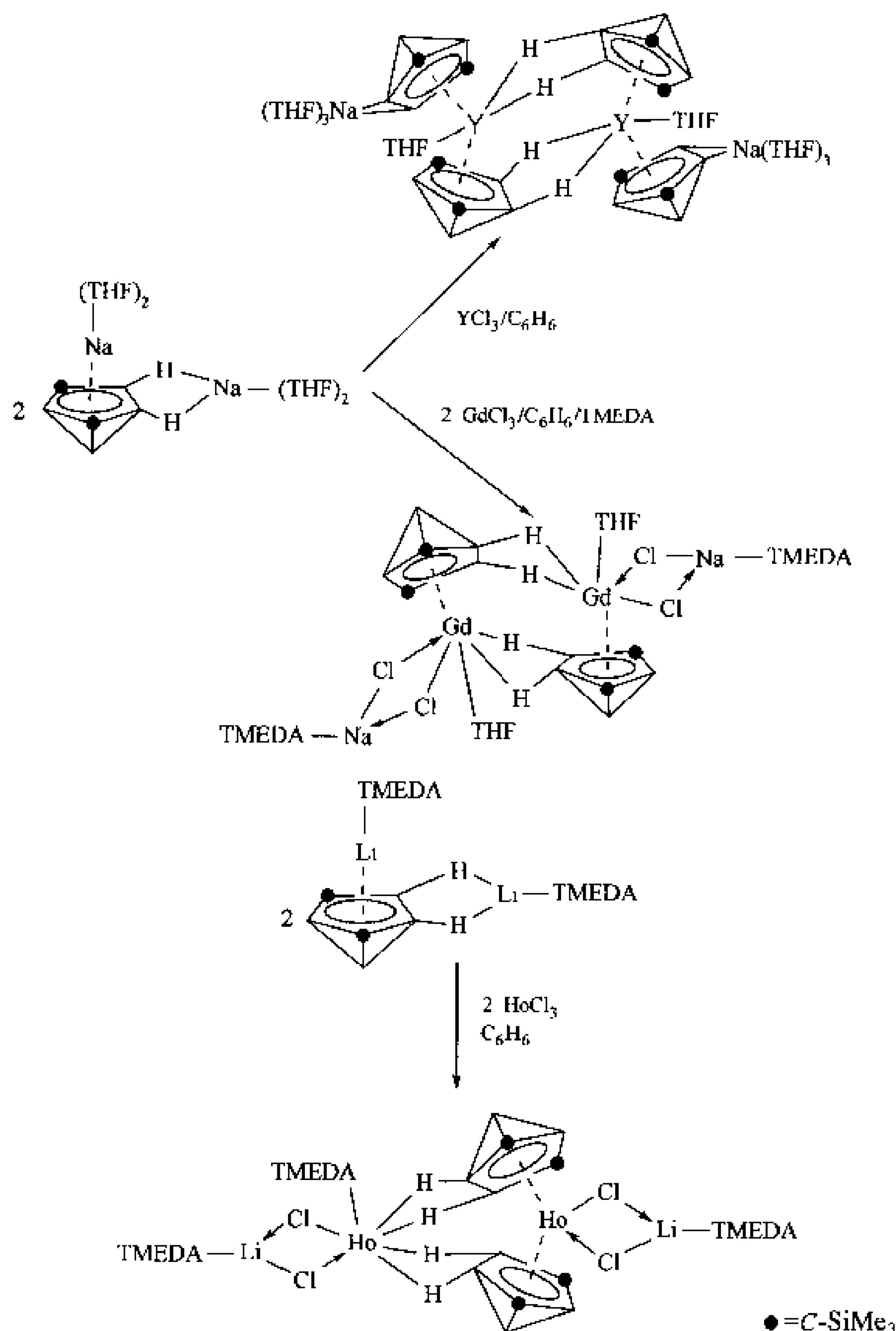
射分析指出，Ln^{3+}是以 η^5 形式分别与两个碳硼烷配体配位，以 σ 键与两个氯原子相连，形成一扭曲的四面体构型。在钐的配合物中，质心-Sm-质心的夹角为 117.3°，而在其他的三个配合物中，相应的夹角则为 128.6°±0.6°。Ln 与笼原子间的平均距离与图式 6-1 中配合物相近。Ln-Cl(μ) 键的平均键长要比相应的 Ln-Cl(末端)键的键长长 0.05nm。但出乎意料的是在钐的配合物中，Sm-Cl(末端)键的键长却比Sm-Cl(μ)键的键长长，其原因不明。

在上述配合物中，两个桥氯原子十分活泼，可被其他的 π 配体所取代。例如，[{η^5-$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$}$_2$ErCl$_2$][Li$_4$(TMEDA)$_4$] 与等摩尔量的 TMEDA 配位的"碳原子相间"的碳硼烷的二锂盐[2,4-$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$]Li_2(TMEDA)$_2$ 以 1∶1 的比例在苯中进行反应，得到了混合夹心的金属碳硼烷配合物 [{(η^5-2,3-$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$)(η^5-2,4-$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$)Er}$_2$][Li(TMEDA)$_2$]$_2$[9]（图式 6-1）。在这个反应中，配合物 [{η^5-$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$}$_2$ErCl$_2$][Li$_4$(TMEDA)$_4$] 中的 2,3-C_2B_4 配体首先被另外一个 2,4-C_2B_4碳硼烷配体所取代，同时发生氯原子的消除反应，然后二聚，得到最终的混合夹心的铒的碳硼烷配合物。在这个配合物中，每个 Er^{3+}分别与 2,3-C_2B_4 和 2,4-C_2B_4 配体以 η^5 的方式相结合，并通过 Er-H-B σ 键与相邻的 2,4-C_2B_4 配体相连，形成了高度扭曲的四面体构型。其中，质心-Er-质心之间的夹角为 135.5°。Er 与笼原子(2,4-C_2B_4) 的平均距离比相应的 Er 与笼原子(2,3-C_2B_4)的距离长一些。

在苯溶液中 $HoCl_3$ 与等摩尔量的 TMEDA 配位的"碳原子相间"的碳硼烷二锂盐 [2,4-$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$] Li_2(TMEDA)$_2$ 反应，也得到了全夹心的钬的碳硼烷配合物 {[η^5-2,4-$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$]$_2$HoCl$_2$}{HoCl$_2$(TMEDA)}{Li$_2$(TMEDA)$_2$}[10]（图式 6-2)。X 射线单晶衍射表明，中心 Ho^{3+} 以 η^5 形式分别与两个碳硼烷配体相配位，以 σ 键与两个桥氯原子相连，形成扭曲的四面体，质心-Ho-质心之间的夹角为 130.2°。而另外一个 Ho^{3+} 则是通过一组两个 Ho-H-B 键分别与两个碳硼烷配体结合，同时以 σ 键分别与两个桥氯原子和一个 TMEDA 分子配位。Ho 与笼原子间的平均距离以及 Ho-B 的平均距离分别为 0.2701(10)nm 和 0.2690(10)nm。此反应的机理目前还不清楚。

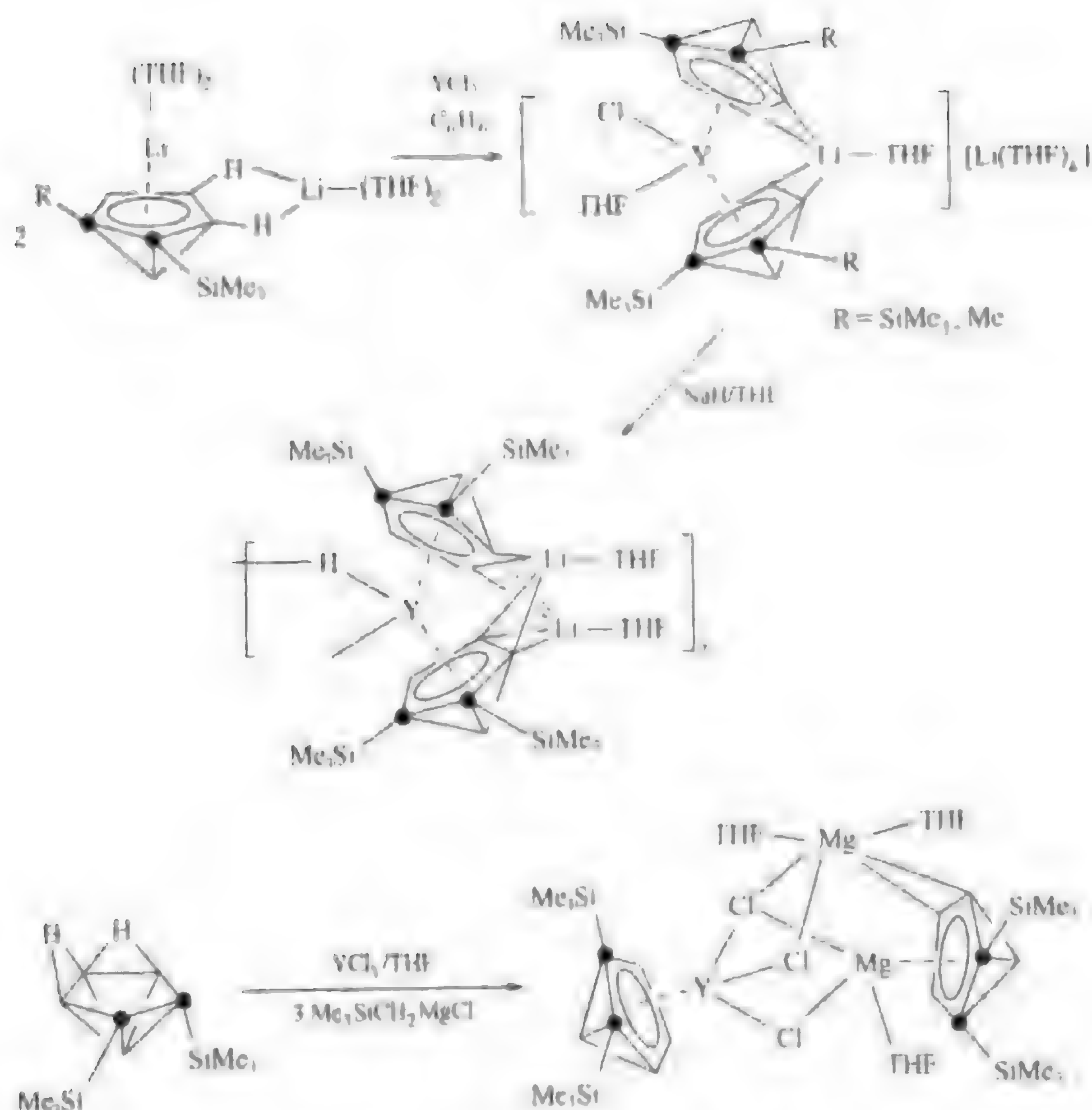
另一方面，$GdCl_3$ 在苯溶液中与 THF 配位的"碳原子相间"的碳硼烷二钠盐 [2,4-$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$]Na_2(THF)$_4$ 反应，则得到了半夹心的 Gd 的碳硼烷二聚体 [{η^5-2,4-$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$}Gd(THF)(μ-Cl)$_2$Na(TMEDA)]$_2$[11]（图式 6-2)。在此配合物分子中，每个 Gd^{3+} 以 η^5 形式与一个碳硼烷配体，同时以 σ 键分别和两个桥氯原子、一个 THF 分子配位，并通过一组两个 Gd-H-B 键与相邻的碳硼烷配体结合，构成了一个变形的十面体空间构型，Gd 与笼原子以及 Gd-Cl 的平均距离分别为 0.2725(13)nm 和 0.2669(3)nm。

由于金属钇的化学性质与镧系十分类似，所以经常和镧系放在一起进行研究，但有时也会有例外。YCl_3 和 [2,3-$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$][Li$_2$(THF)$_4$] 以 1∶2 的比例在苯中混合反应，可得到全夹心的钇的碳硼烷配合物 {[η^5-2,3-$(Me_3Si)RC_2B_4H_4$]$_2$YCl(THF)}{Li$_2$(THF)$_3$} (R=Me_3Si,Me)。此配合物可与过量的 NaH 反应，生成相应的金属氢化物，其通式为 [{[η^5-2,3-$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$]$_2$Y(μ-H)}{Li$_2$(THF)$_2$}]$_2$[12]（图式 6-3)。与图式 6-1 中提到的镧系金属碳硼烷簇合物相比，会发现同样的反应竟然得到了完全不同的结果。另外，YCl_3 与"碳原子相间"的 [2,4-$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$]Na_2(THF)$_4$ 碳硼烷二钠盐以 1∶2 的摩尔比在苯/四氢呋喃中反应，分离得到了全夹心的钇的碳硼烷配合物的二聚体 [{[η^5-2,4-$(Me_3Si)_2C_2B_4H_4$]$_2$Y}{Na(THF)$_3$}]$_2$（图式 6-2)。此二聚反应的驱动力可能来自子碳



图式 6-2 钇和钆的碳硼烷配合物的合成

硼烷笼子上的碳原子由“碳原子相邻”变成“碳原子相间”过程中空间张力能的释放。化合物{[η^5-2,3-(Me_3Si)$RC_2B_4H_4$]$_2$YCl(THF)}{Li_2(THF)$_5$} 中的氯原子相当惰性，不易被烷基所取代。若先让 YCl_3 与三当量的 Me_3SiCH_2MgCl 反应，然后再加入等当量的中性碳硼烷配体 2,3-(Me_3Si)$_2C_2B_4H_6$ 继续反应，并没有分离到设想的含 Y-C σ 键的产物[{[η^5-2,4-(Me_3Si)$_2C_2B_4H_4$]$_2$YCH_2SiMe_3}{Na_2(THF)$_3$}]$_2$，而得到了一个新的双金属的碳硼烷配合物{[η^5-2,3-(Me_3Si)$_2C_2B_4H_4$] Y (μ-Cl)$_3$} {[η^5-2,3-(Me_3Si)$_2C_2B_4H_4$] Mg(THF)}{Mg(THF)$_2$}（图式 6-3）。其中的氯原子究竟是来自 YCl_3 还是来自于格氏试剂，还无法确定。但 $MgCl_2$ 在 THF 中极好的溶解性，可能是形成这样一个含有多个氯原子配合物的主要原因。在这些钇的碳硼烷配合物中，中心金属原子与碳硼烷配体之间相互作用的方式与相应的镧系金属碳硼烷配合物是十分相似的，尽管所形成的配合物的构型不尽相同[12]。



图式 6-3 钇的碳硼烷配合物的合成

6.3 含 C_2B_9 体系的稀土金属有机碳硼烷配合物

碳硼烷的二负离子($C_2B_9H_{11}^{2-}$)和环戊二烯基($C_5H_5^-$)具有相似的前线分子轨道(图 6-1)，它们均能和金属离子形成 η-π 键。Hawthorne 将 $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 配体首次引入稀土金属化学并合成了第一个镧系金属的碳硼烷配合物(η^5-$C_2B_9H_{11}$)Ln(THF)$_4$ (Ln = Sm, Yb)(图式 6-4)。^{11}B 变温核磁共振谱研究表明它们在 THF 溶液中有构型变化并存在着如图式 6-5 所示的平衡。实验证明其配位的 THF 分子确实可被其他的 Lewis 碱如 CH_3CN 或 DMF 所取代，其中配合物(η^5-$C_2B_9H_{11}$)Yb(DMF)$_4$ 的结构已被 X 射线单晶衍射分析所确定。它是一个半夹心结构的金属配合物，Yb^{2+} 以 η^5 的方式与 $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 配体中的五元环平面配位，Yb 与笼原子间的平均距离为 0.274nm。

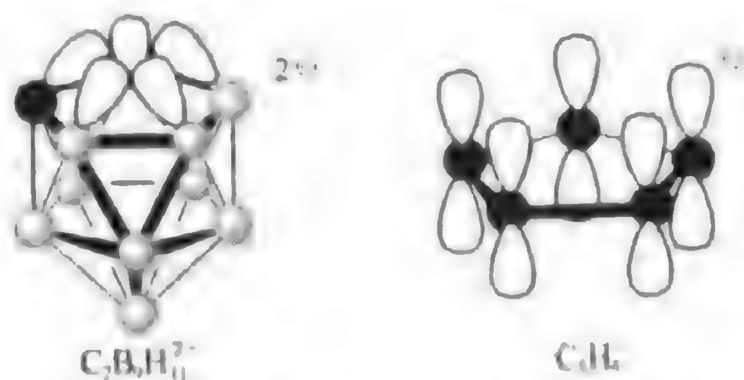
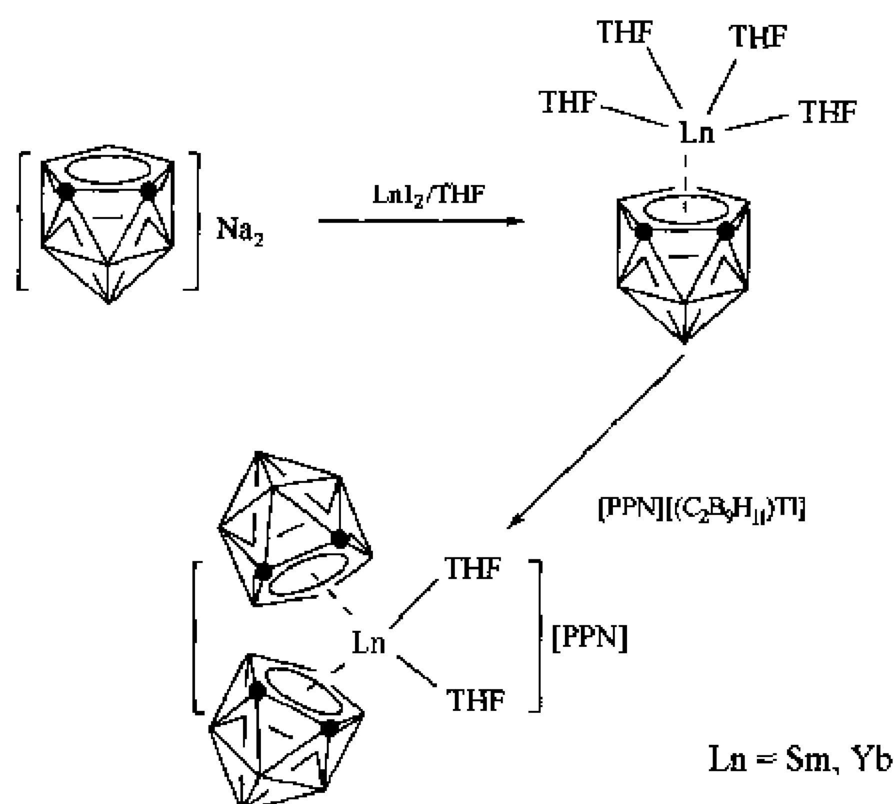
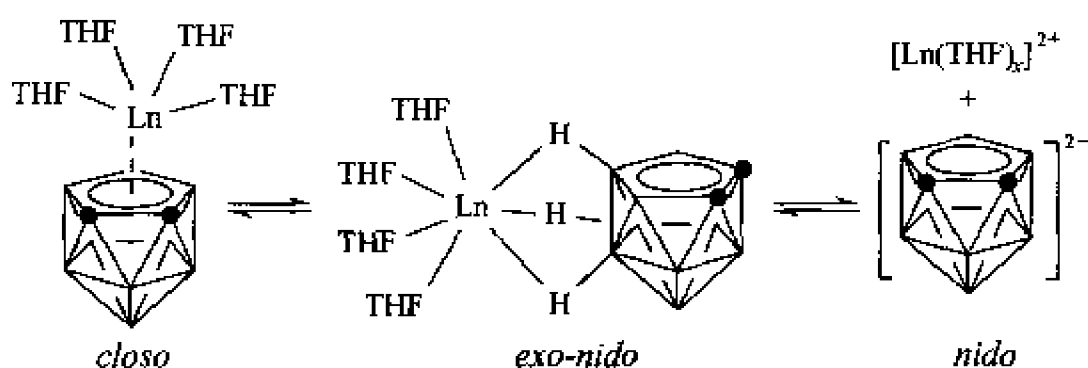


图 6-1 $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 和 $C_5H_5^-$ 的前线分子轨道

●——碳原子；○——硼原子



图式 6-4 $(\eta^5\text{-}C_2B_9H_{11})Ln(THF)_4$ 的合成



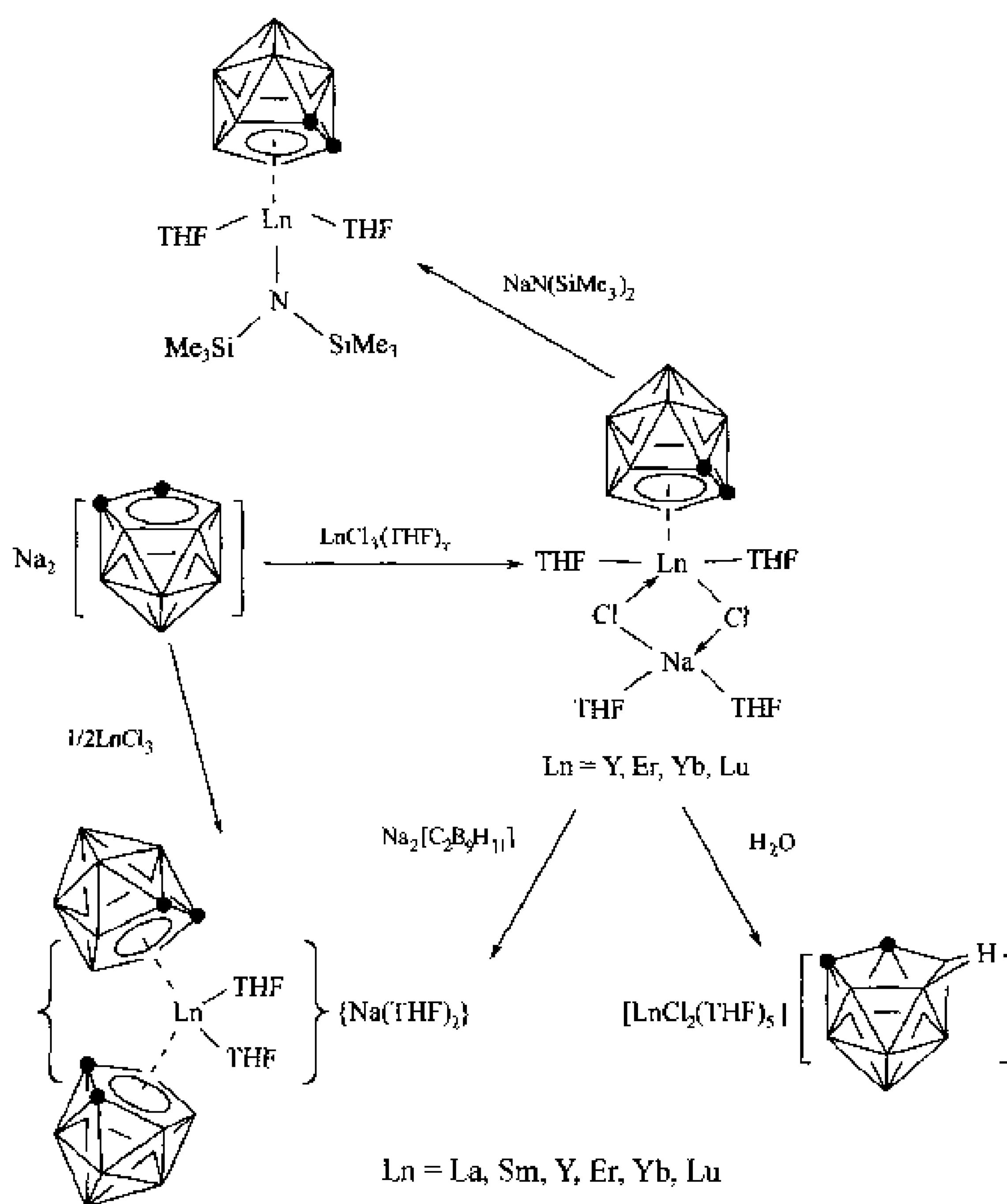
图式 6-5 $(\eta^5\text{-}C_2B_9H_{11})Ln(THF)_4$ 的构型变化

像其他的二价稀土金属配合物一样[15,16]，在 THF 溶液中，镧系金属配合物$(\eta^5\text{-}C_2B_9H_{11})Ln(THF)_4$ 可以被 $[PPN][(C_2B_9H_{11})Tl]$ $\{PPN=[(C_6H_5)_3P]_2N\}$ 氧化生成全夹心的三价镧系金属碳硼烷配合物 $[PPN][(\eta^5\text{-}C_2B_9H_{11})_2Ln(THF)_2]$ (Ln＝Sm，Yb)[13,14] (图式 6-4)。单晶结构分析显示，Sm^{3+} 以 η^5 的方式分别与两个 $C_2B_9H_{11}^{2-}$ 配体配位，同时以 σ 键与两个 THF 分子结合，形成扭曲的四面体构型，Sm 与笼上成键原子间的平均距离为 0.2735nm，质心-Sm-质心之间的夹角为 131.9°。

上述合成三价镧系金属碳硼烷配合物的方法只限于少数有稳定二价态的元素，另一种普遍的合成方法则是由 $LnCl_3$ 与 $Na_2[C_2B_9H_{11}]$ 以 1∶2 摩尔比直接混合反应[17,18] (图式 6-6)。X 射线单晶衍射分析表明，所得到的镧的碳硼烷配合物与上面提到的钐的配合物有着相类似的结构。其中镧与笼原子间的平均距离为 0.2804(5)nm，质心-La-质心的夹角为 132.7°，这些结构资料与有机镧的金属配合物 $(C_5Me_5)_2LaL$[19] 中的资料十分相近。

全夹心的镧系金属碳硼烷配合物不含任何的官能团，限制了对此类配合物的化学性质的研究。因而，合成含有 Ln-Cl σ 键的镧系金属碳硼烷配合物显得非常重要。在 THF 中，等摩尔量的 THF 配位的稀土金属三氯化物 $LnCl_3(THF)_x$ 与 $Na_2[C_2B_9H_{11}]$ 反应，得到了半夹心的镧系金属碳硼烷氯化物 $(\eta^5\text{-}C_2B_9H_{11})Ln(THF)_2(\mu\text{-}Cl)_2Na(THF)_2$ (Ln＝Y，Er，Yb，Lu)，其分离产率为 45%左右[20] (图式 6-6)。但当 Ln 为轻稀土元素时，由于配体的重排反应，不管反应物之间的摩尔比如何，最终都只能分离到全夹心的稀土金属碳硼烷配合物。值

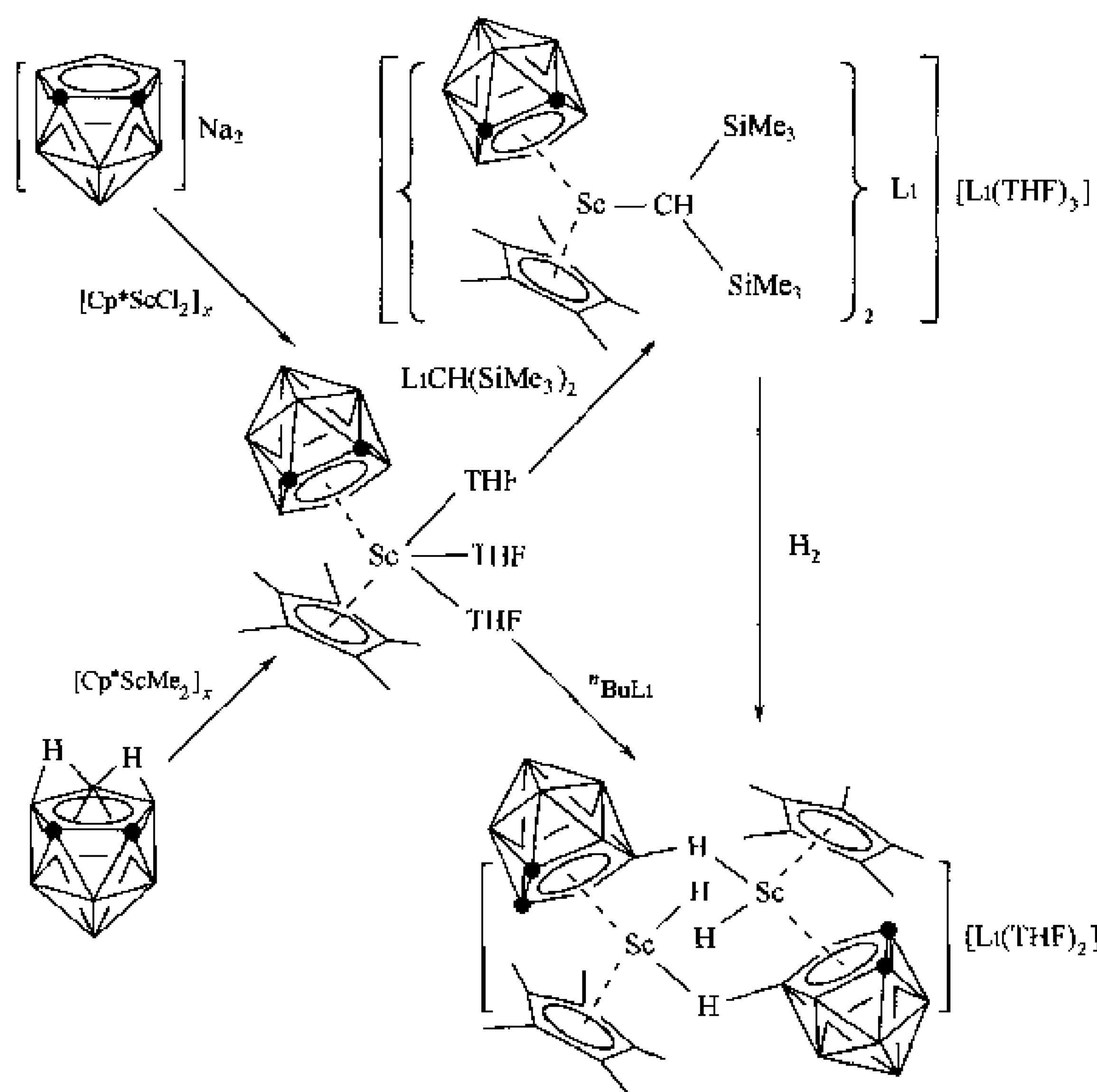
得一提的是 THF 配位的起始物是必须的，否则会产生半夹心和全夹心的稀土金属碳硼烷混合物，给分离带来极大的困难。和 Cp_2LnCl 类似，半夹心的镧系金属碳硼烷氯化物是合成分子中含 Ln-C、Ln-N 和 Ln-O 键的镧系金属配合物的重要前体。如图式 6-6 所示，$(\eta^5$-$C_2B_9H_{11})Ln(THF)_2(\mu$-$Cl)_2Na(THF)_2$ 与等摩尔量的 $Na_2[C_2B_9H_{11}]$ 或 $NaN(SiMe_3)_2$ 作用，分别得到了相应的全夹心的镧系金属碳硼烷配合物 $\{(\eta^5$-$C_2B_9H_{11})_2Ln(THF)_2\}\{Na(THF)_2\}$ 和半夹心的碳硼烷配合物 $(\eta^5$-$C_2B_9H_{11})LnN(SiMe_3)_2(THF)_2$[18,20]。它们对水非常敏感，配合物 $(\eta^5$-$C_2B_9H_{11})Ln(THF)_2(\mu$-$Cl)_2Na(THF)_2$ 部分水解，产生离子型的配合物 $[LnCl_2(THF)_5][nido$-$C_2B_9H_{12}]$ (Ln＝Y，Yb)。此水解产物的结构已被 X 射线单晶衍射所证实，这也进一步支持了对其母体配合物 $(\eta^5$-$C_2B_9H_{11})Ln(THF)_2(\mu$-$Cl)_2Na(THF)_2$ 结构的推测。其双桥结构单元 $Ln(\mu$-$Cl)_2Na$ 的存在是稳定此类半夹心的镧系金属碳硼烷氯化物的主要原因。



图式 6-6　镧系金属碳硼烷氯化物的合成与反应

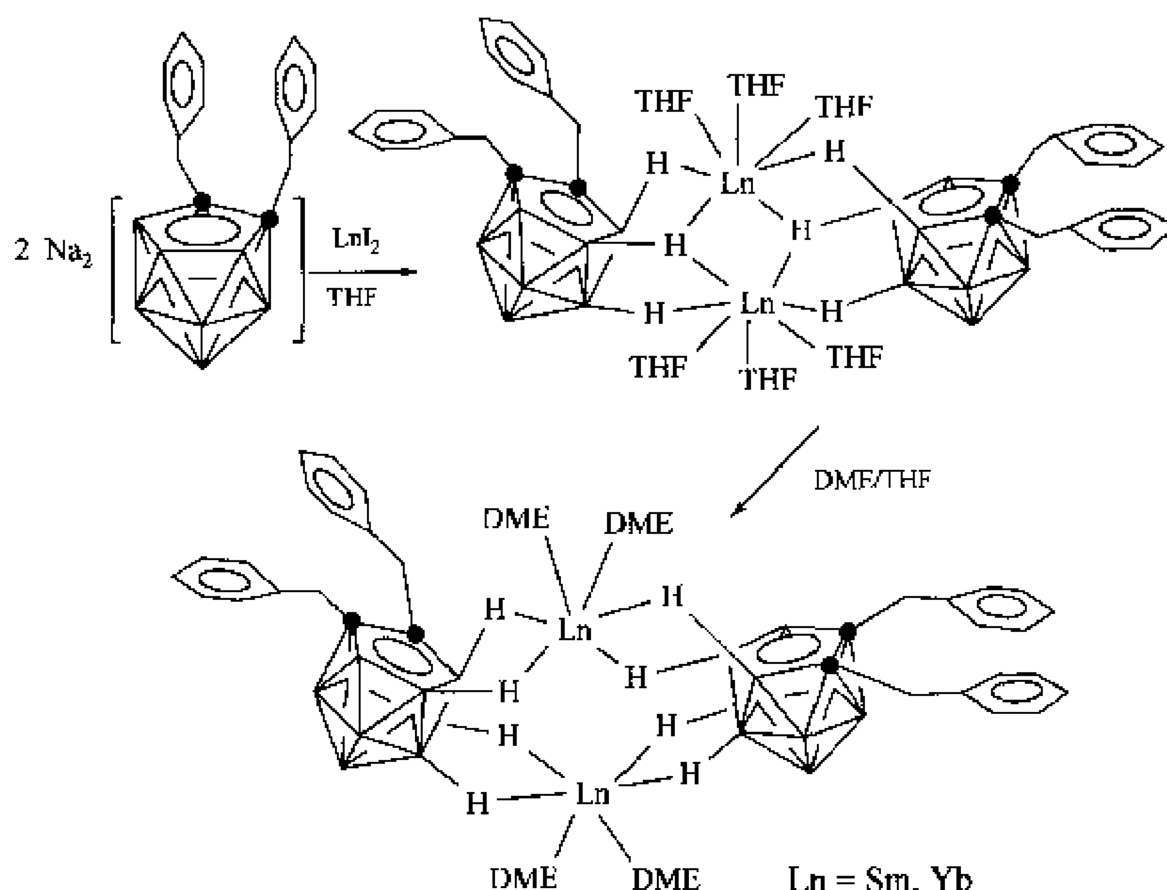
稀土元素中原子半径最小的钪能形成各类稳定的配合物。$[(\eta^5$-$C_5Me_5)ScCl_2]_x$ 与等摩尔量的 $Na_2[C_2B_9H_{11}]$ 或通过 $[(\eta^5$-$C_5Me_5)ScMe_2]_x$ 与等摩尔量的 $C_2B_9H_{13}$ 的反应，可得到相同的混合夹心配合物 $[(\eta^5$-$C_5Me_5)(\eta^5$-$C_2B_9H_{11})]Sc(THF)_3$。这个中性的钪的碳硼烷配合物可继续与等摩尔量的 $LiCH(SiMe_3)_2$ 反应，得到相应的烷基衍生物 $\{[\{(\eta^5$-$C_5Me_5)(\eta^5$-$C_2B_9H_{11})\}ScCH(SiMe_3)_2]_2Li\}\{Li(THF)_3\}$。此烷基配合物再继续与 H_2 反应，可分离到最终的金属氢化物 $\{[(\eta^5$-$C_5Me_5)(\eta^5$-$C_2B_9H_{11})]ScH\}_2\{Li(THF)\}_2$，此金属氢化物也可以通过

$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(\eta^5\text{-}C_2B_9H_{11})]Sc(THF)_3$ 与^nBuLi反应得到。图式 6-7 列出了这些配合物之间的相互转化[21]。这些配合物的结构均得到 X 射线单晶衍射的证明，它们均含有一个类似弯曲茂金属类的结构单元，在这个结构单元中，Sc^{3+}以η^5方式分别与$C_2B_9H_{11}^{2-}$和$C_5Me_5^-$配体键合。另外，在其烷基衍生物中，Sc^{3+}还以σ键与$CH(SiMe_3)_2$相连，而在其氢化物中，Sc^{3+}则以σ键分别与末端氢原子和相邻碳硼烷分子的 B--H 键中的氢相连形成二聚体。钪与碳硼烷笼原子间的平均距离为 0.2514(15)nm，这与 Sc-C(C_5Me_5) 的距离 0.2499(13)nm 十分相似，说明了这两种π配体有着相似的配位能力。钪氢化物的二聚体 $\{[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(\eta^5\text{-}C_2B_9H_{11})]ScH\}_2\{Li(THF)\}_2$ 十分稳定，不与三甲基膦、2-丁炔、乙烯和丙烯等发生化学反应。



图式 6-7　钪配合物之间的相互转化

前面阐述了$C_5H_5^-$和$C_2B_9H_{11}^{2-}$配体的相似性，其实除了所带电荷不同外，成键五元环平面上的取代基对中心金属离子和配体之间的配位方式所产生的影响也有相当大的差异。LnI_2与$Na_2[nido\text{-}(C_6H_5CH_2)_2C_2B_9H_9]$以 1∶1 或 1∶2 的摩尔比在 THF 中反应，以较高的产率分离得到 $[exo\text{-}nido\text{-}\{(C_6H_5CH_2)_2C_2B_9H_9\}Ln(THF)_3]_2$ (Ln=Sm，Yb)。在该反应体系中，即使存在过量的配体，也只能分离到 1∶1（金属与配体的摩尔比）的配合物[22]（图式 6-8）。用混合溶剂 DME/THF 进行重结晶，可得到 THF 被 DME 取代的金属配合物[17]。它们的主要结构特征是中心金属离子和碳硼烷配体之间只存在 Ln-H-B σ键而非π键，金属周围的剩余配位空间被溶剂分子 THF 或 DME 所占据。由于中心金属离子的半径对配位空间的要求各异，不同的镧系金属与 $[nido\text{-}(C_6H_5CH_2)_2C_2B_9H_9]^{2-}$ 的配位的方式也会有一些差异。在 THF 和 DME 分子配位的钐的配合物中，Sm-B 的平均距离分别为 0.3066(5) nm 和 0.3042(8) nm，而在相应的镱的配合物中，Yb-B 的平均距离为 0.2929(8) nm。此类



图式 6-8 LnI_2 与 $Na_2[nido\text{-}(C_6H_5CH_2)_2C_2B_9H_9]$在 THF 中反应

*exo-nido*型镧系金属碳硼烷配合物的分离鉴定，也进一步证实了在 THF 溶液中，配合物(η^5-$C_2B_9H_{11})_2Ln(THF)_4$ 确实存在如图式 6-5 所示的互变异构现象[14]。

这些研究结果表明，在 *exo-nido* 镧系金属碳硼烷配合物的形成过程中，空间因素起了很重要的作用，它决定了中心金属离子与碳硼烷配体之间的成键方式，从而也说明在与过渡金属形成配合物时，$C_2B_9H_{11}^{2-}$ 和 C_5H_5 配体之间确实存在着一定的差异。

6.4 含 C_2B_{10}体系的稀土金属有机碳硼烷配合物

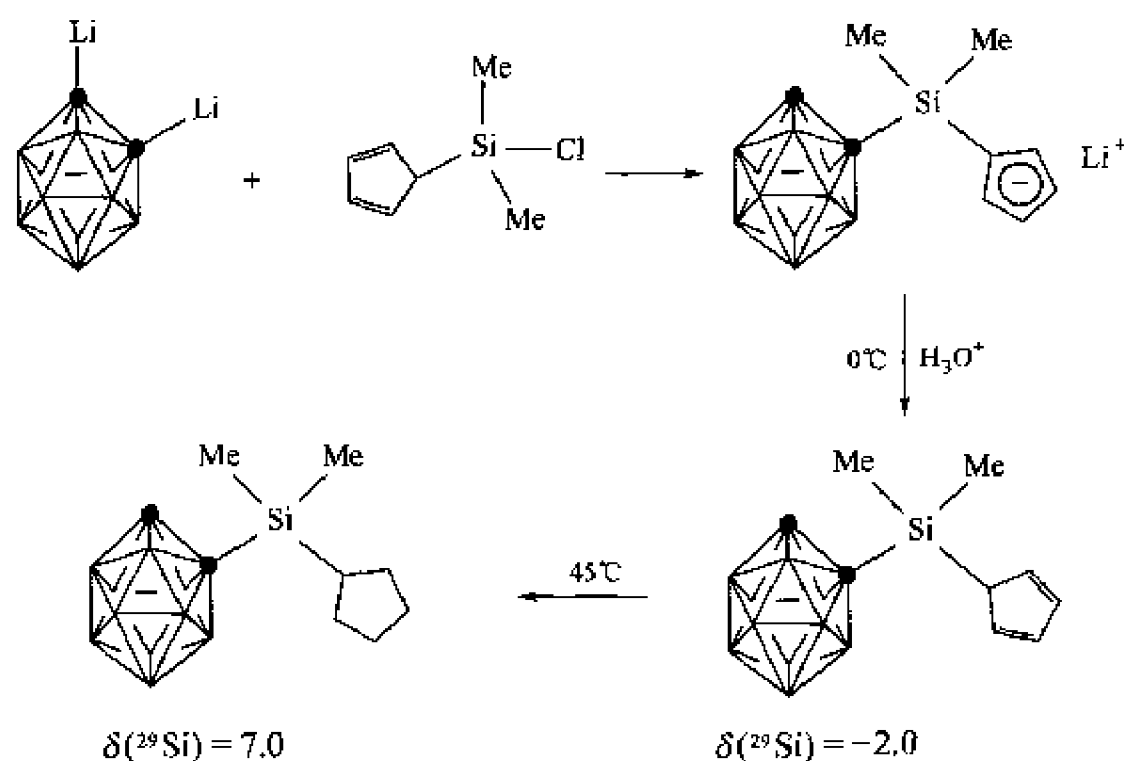
6.4.1 封闭型（*closo*-C_2B_{10}）体系

前节已阐述了 *nido*-$C_2B_9H_{11}^{2}$ 配体的特性，它能和金属离子形成 η^5-π 键，是最重要的无机配体之一，它和环戊二烯基($C_5H_5^-$)既有相似的地方又有各自不同的电子及空间效应。可以设想两者的结合所产生的无机/有机杂化体将具有它们各自的特性和桥联配体的优点。如何使这个概念具体化呢？*nido*-$C_2B_9H_{11}^{2-}$ 配体是由 *closo*-$C_2B_{10}H_{12}$脱硼而来的，而后者的 C—H 键是可以官能化的，从而为引入各类取代基提供了可能。

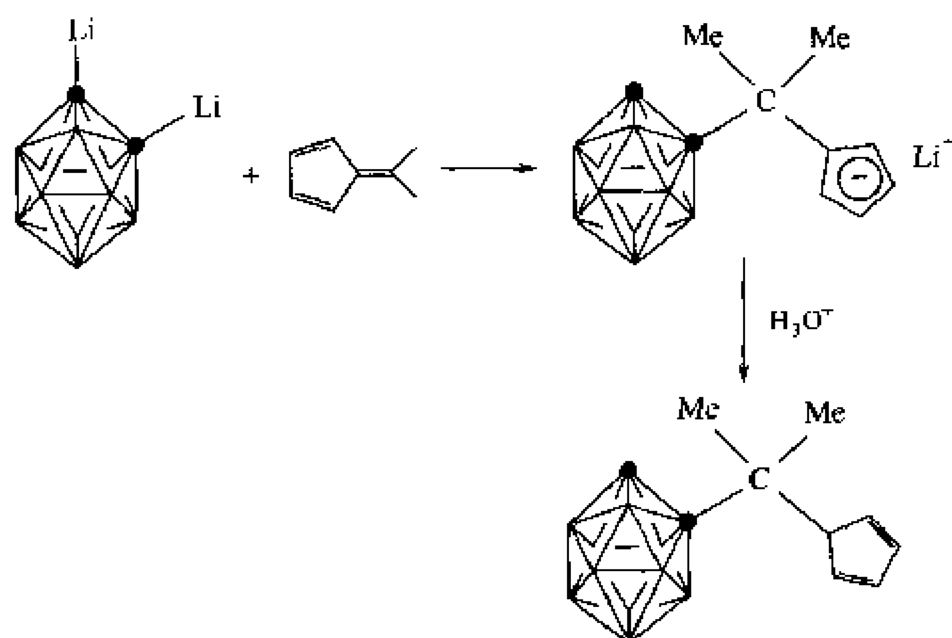
图式 6-9 表述了合成硅桥联杂化配体的一般方法。值得一提的是碳硼烷的双锂盐是必需的。因为其中的一个锂盐被环戊二烯的酸性氢所消耗，另外一个锂盐则进攻底物中的硅原子形成 Si-C(笼上)键。而在合成碳桥联杂化配体时，碳硼烷的单锂盐或双锂盐均可用作试剂，因为底物中无酸性氢存在，一般的合成方法如图式 6-10 所示。相应的硼桥联或磷桥联的杂化配体都可以用类似的方法合成。图 6-2 列出了一些较典型的例子。

由于这些杂化配体中含有两个不同酸性的活性氢原子及缺电子的碳硼烷笼子，其化学性质非常独特。适当的碱可以选择性地除去两个氢原子，强的还原剂可以打开封闭性的笼子，合适的亲核试剂可以选择性地脱去笼子的一个顶点，产生各种各样的阴离子配体，图式 6-11 展示了一个具有代表性的例子。

前述的杂化配体可以看成是环戊二烯的衍生物，在其碱金属盐中，C_2B_{10}碳硼烷单元只



图式 6-9　合成硅桥联杂化配体的一般方法



图式 6-10　碳桥联杂化配体的合成

作为立体位阻极大的取代基。因此，这类配体可以非常有效地稳定轻稀土金属卤化物。

$LnCl_3$ 和 $[Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]Na$（A＝C，Si）分别以 1∶1、1∶2 和 1∶3 的摩尔比进行反应，得到了相应的单茂稀土金属有机配合物、二茂稀土金属有机配合物和三茂稀土金属有机配合物，即 $[\eta^5\text{-}Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]LnCl_2(S)_n$ $[(S)_n=(THF)_3,(DME)_2]$，$[\eta^5\text{-}Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]_2LnCl(THF)_2$ 及 $[\eta^5\text{-}Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]_3Ln$[23,24]（图式 6-12）。X 射线单晶衍射分析表明，在单茂稀土金属配合物中，中心金属离子周围的配位方式与配合物 $(C_5H_5)LnCl_2\cdot 3THF$ 相类似，构成假八面体构型。在二茂稀土金属配合物中，金属离子以 η^5 的方式与两个环戊二烯基配位，同时以 σ 键分别与一个氯原子和两个 THF 分子相连，形成三角双锥构型。在 $[\eta^5\text{-}Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]_3Sm$ 中，金属离子同样是以 η^5 的方式分别与三个环戊二烯基相键合，形成典型的九配位的镧系金属有机化合物所具有的平面三角形构型。

不论是单茂稀土金属配合物、双茂稀土金属配合物还是三茂稀土金属配合物，在分子中都不存在中心金属离子与碳硼烷分子的 B-H 键之间的相互作用，只是在环戊二烯基和碳硼烷的 C-H 键之间存在类似于氢键的 C-H…Cp 之间的相互作用，其键长约为 0.258nm。

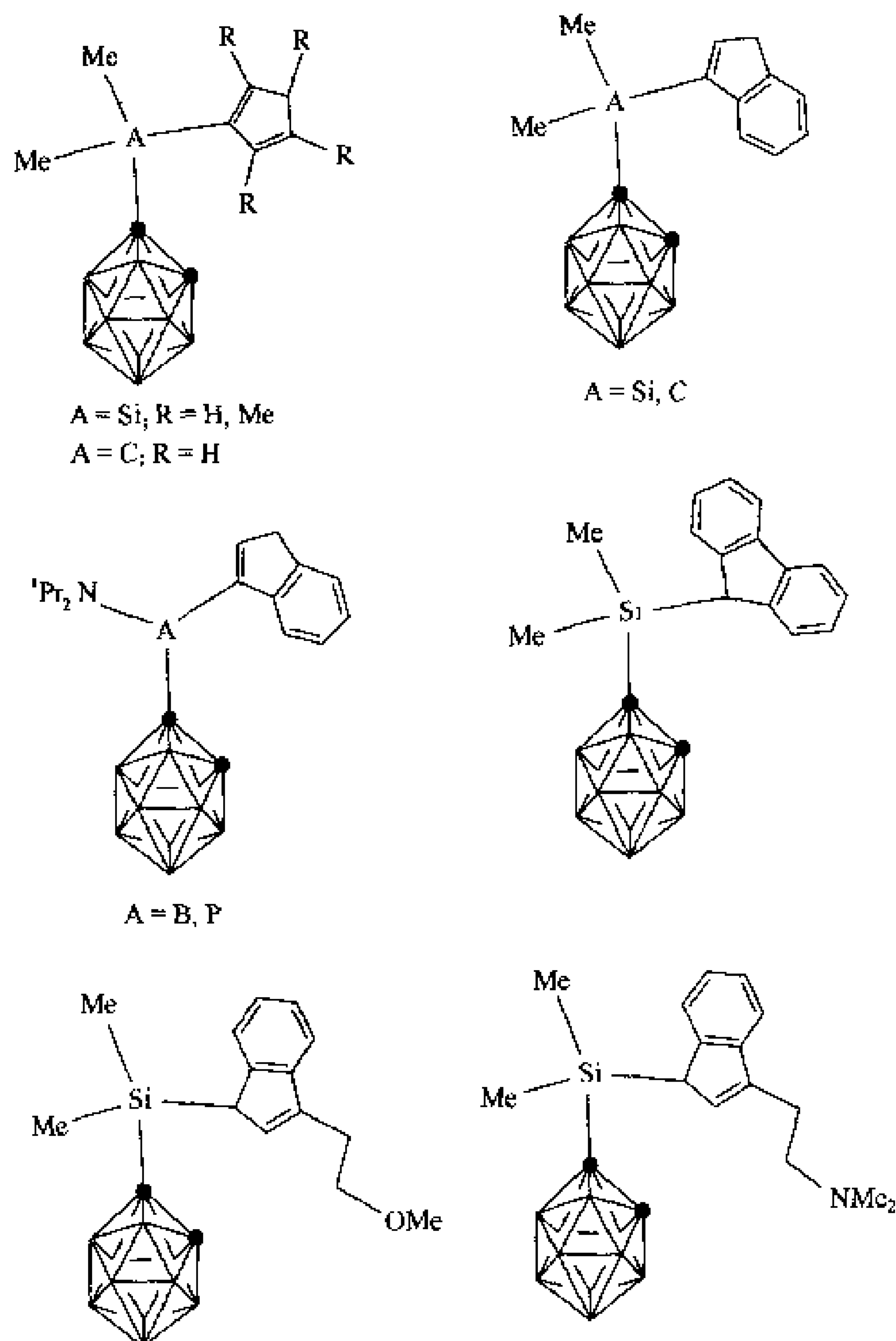
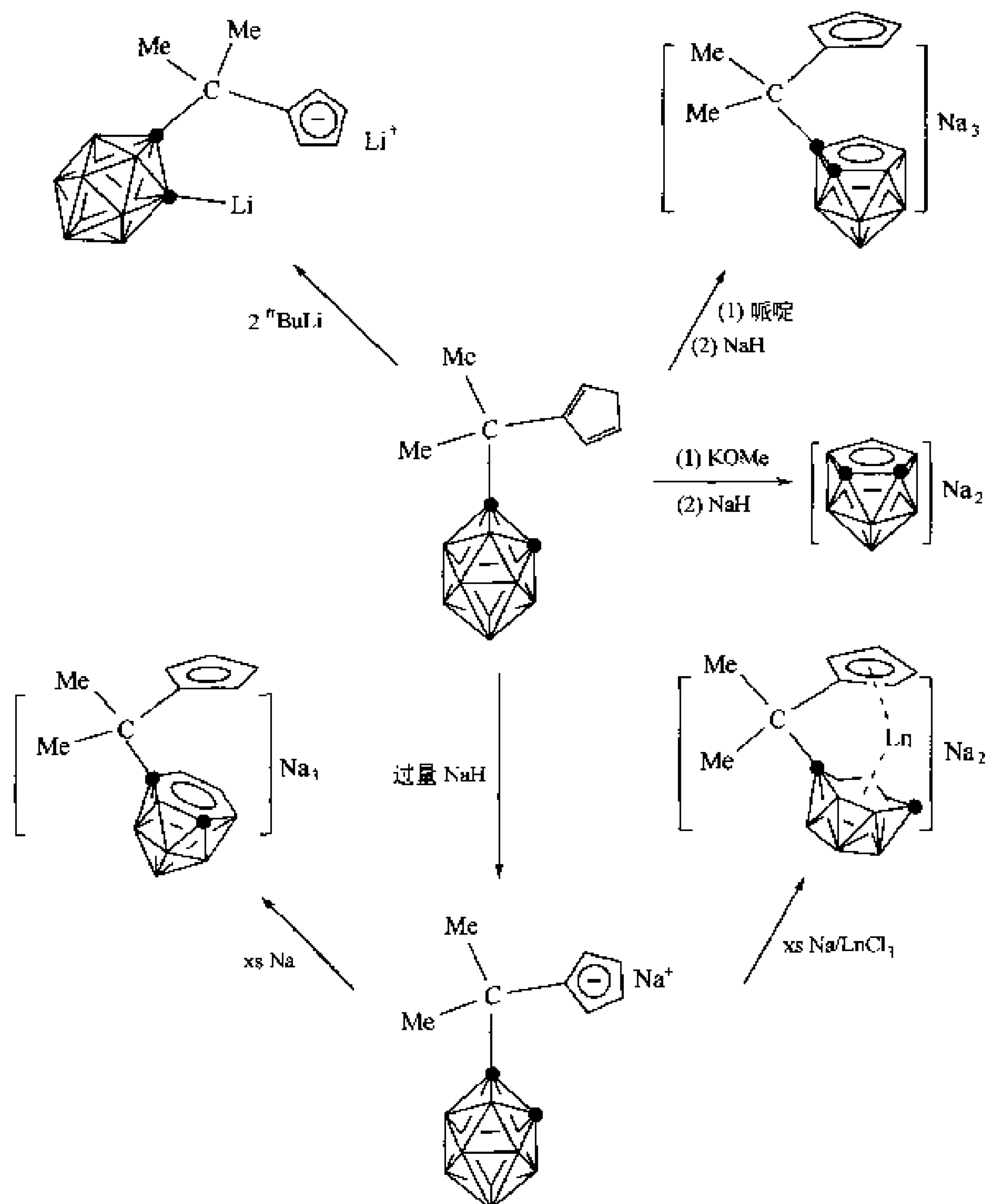


图 6-2　硅（或碳、硼、磷）桥联的杂化配件

对相应的茚基配体而言，$LnCl_3$ 与$[Me_2A(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{11})]M$（A＝C，Si；M＝Li，Na）在 THF 溶液中以 1∶1 或 1∶2 的比例混合反应，分别得到了镧系金属的二氯化物和一氯化物，即 $[\eta^5\text{-}Me_2A(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{11})]LnCl_2(THF)_2$ 和 $\{\eta^5\text{-}Me_2A(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{11})\}_2LnCl(THF)_2$[25,26]（图式 6-13）。波谱资料分析表明，它们和相应的环戊二烯的配合物具有类似的结构，只在碳硼烷的 C-H 键和茚基的五元环平面之间存在着类似于氢键的相互作用。

上述实验结果表明，碳硼烷作为一个空间位阻极大的取代基，确实能有效地阻止配体的重新分配，从而稳定轻稀土金属有机卤化物。

$LnCl_3$ 与 $[Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]Li_2$ 无论是以 1∶1 或者 1∶2 的摩尔比反应，均得到了相同的稀土金属有机配合物，其通式为 $[\{\eta^5:\sigma\text{-}Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})\}_2Ln][Li(S)_n]$ $[(S)_n=(THF)_4,(DME)_3]$[23,21]（图式 6-14）。配合物的结构均得到 X 射线单晶衍射的证明，它们是由完全分离的阳离子 $Li(S_n)^+$ 和阴离子 $[\eta^5:\sigma\text{-}Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]_2Ln^-$ 两部分所组成，在阴离子部分，中心金属离子以 η^5 的方式分别与两个环戊二烯基配位，以 σ 键分别与两个碳硼烷上的碳原子相连，形成变形的四面体构型。其中，Ln-C(C_5 平面）的平均距离为 0.2596～0.2695nm，Ln-C(σ) 的平均距离为 0.2447～0.2522nm，这些 Ln-C(σ)

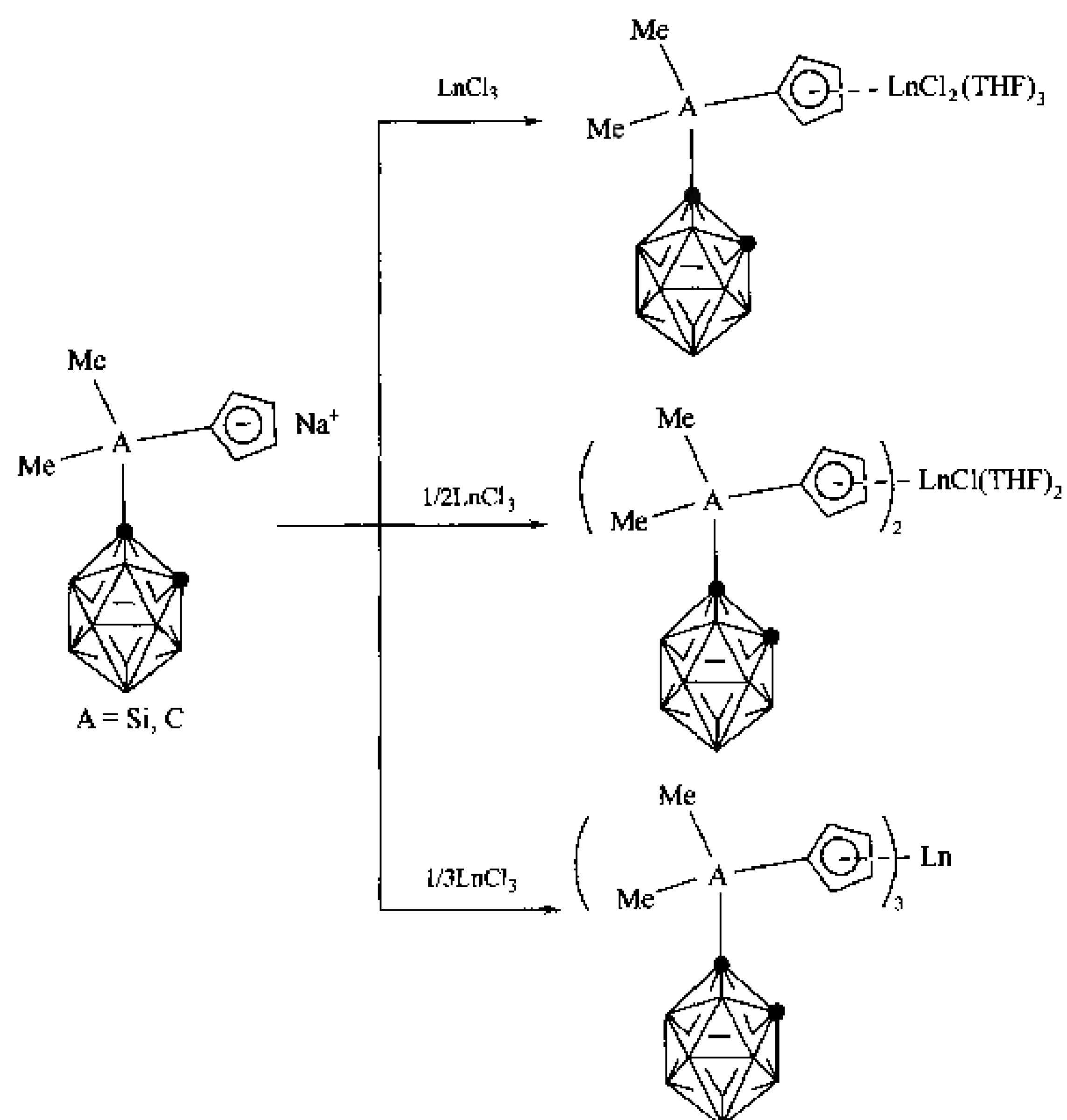


图式 6-11 杂化配体的化学性质

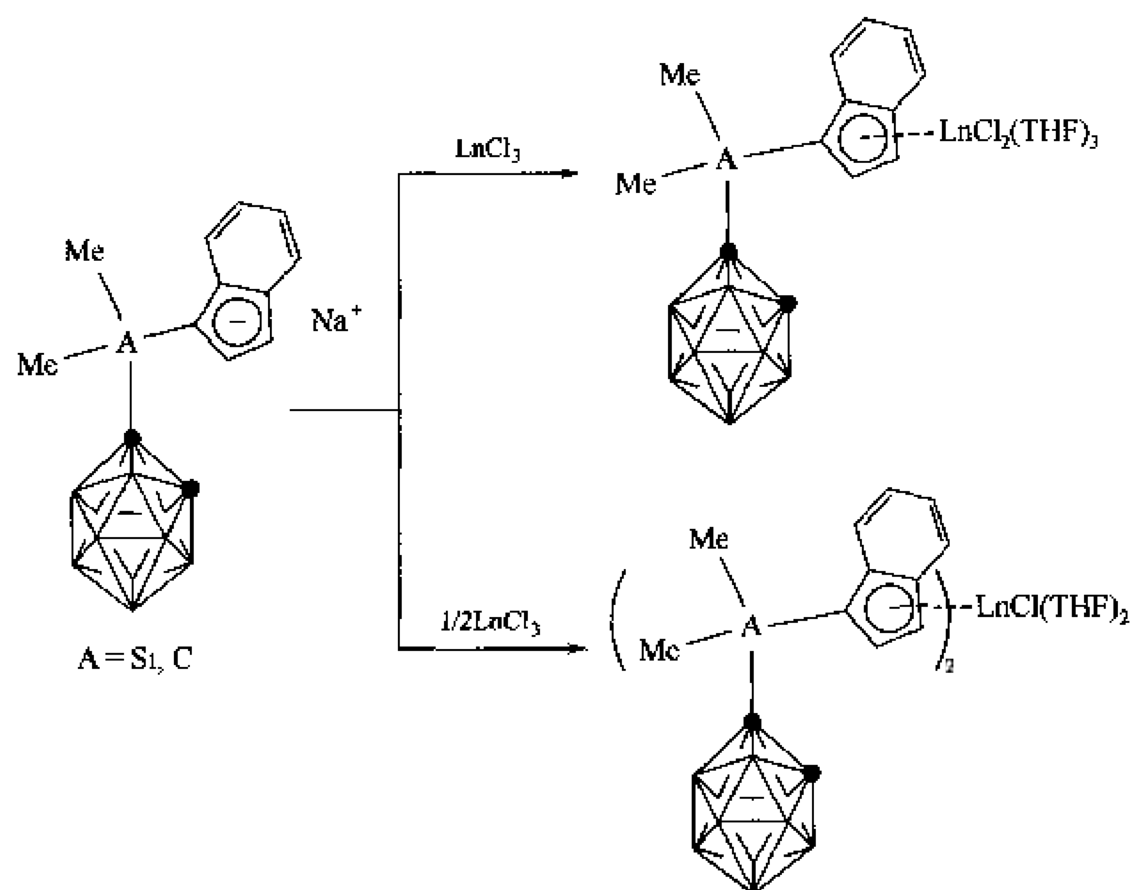
的距离要比相应的末端 Ln-C(σ) 的距离长，而与桥 Ln-C(σ) 键的距离相当。

在上述反应中，$LnCl_3$ 与 $[Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]Li_2$ 等摩尔比反应时，并没有得到设想的一氯化物 $[\eta^5:\sigma\text{-}Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]LnCl(S)_x$（图式 6-14），该化合物不稳定，易发生配体的重新分配，生成热力学更加稳定的产物 $[\{\eta^5:\sigma\text{-}Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})\}_2Ln][Li(S)_n]$[23]，这限制了配体 $Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})$ 在金属有机化学中的应用。为了有效地阻止配体的重新分配，得到可作为合成中间体的稀土金属有机氯化物，作者设计并合成了立体位阻相当大的配体 $Me_2Si(C_5Me_4H)(C_2B_{10}H_{11})$[27]。

$LnCl_3$ 与 $[\{[(\mu\text{-}\eta^5):\sigma\text{-}Me_2Si(C_5Me_4)(C_2B_{10}H_{10})]Li(THF)\}_2Li][Li(THF)_4]$ 以2∶1的摩尔比在 THF 溶液中进行反应，以高产率分离得到了通式为 $[\{\eta^5:\sigma\text{-}Me_2Si(C_5Me_4)(C_2B_{10}H_{10})\}LnCl(\mu\text{-}Cl)]_2[Li(S)_n]_2$（S=THF，$n$=4；S=DME，$n$=3）的配合物（图式 6-15）。它们的结构已被 X 射线单晶衍射所证实，是由完全分离的阳离子 $[Li(S)_n]^+$ 和阴离子 $[\{\eta^5:\sigma\text{-}Me_2Si(C_5Me_4)(C_2B_{10}H_{10})\}LnCl(\mu\text{-}Cl)]_2^{2-}$ 两部分组成，在呈中心对称的阴离子部分，金属离子以 η^5 的方式和四甲基环戊二烯基配位，以 σ 键分别与碳硼烷上的碳原子、一个末端氯原子和两个桥氯原子键合，形成变形的四角双锥构型。其中 Yb-C(C_5 环）的平均距离为 0.2609(3)nm，Yb-C(σ) 的距离为 0.2505(2)nm，Yb-Cl(μ_2-Cl) 的平均距离为



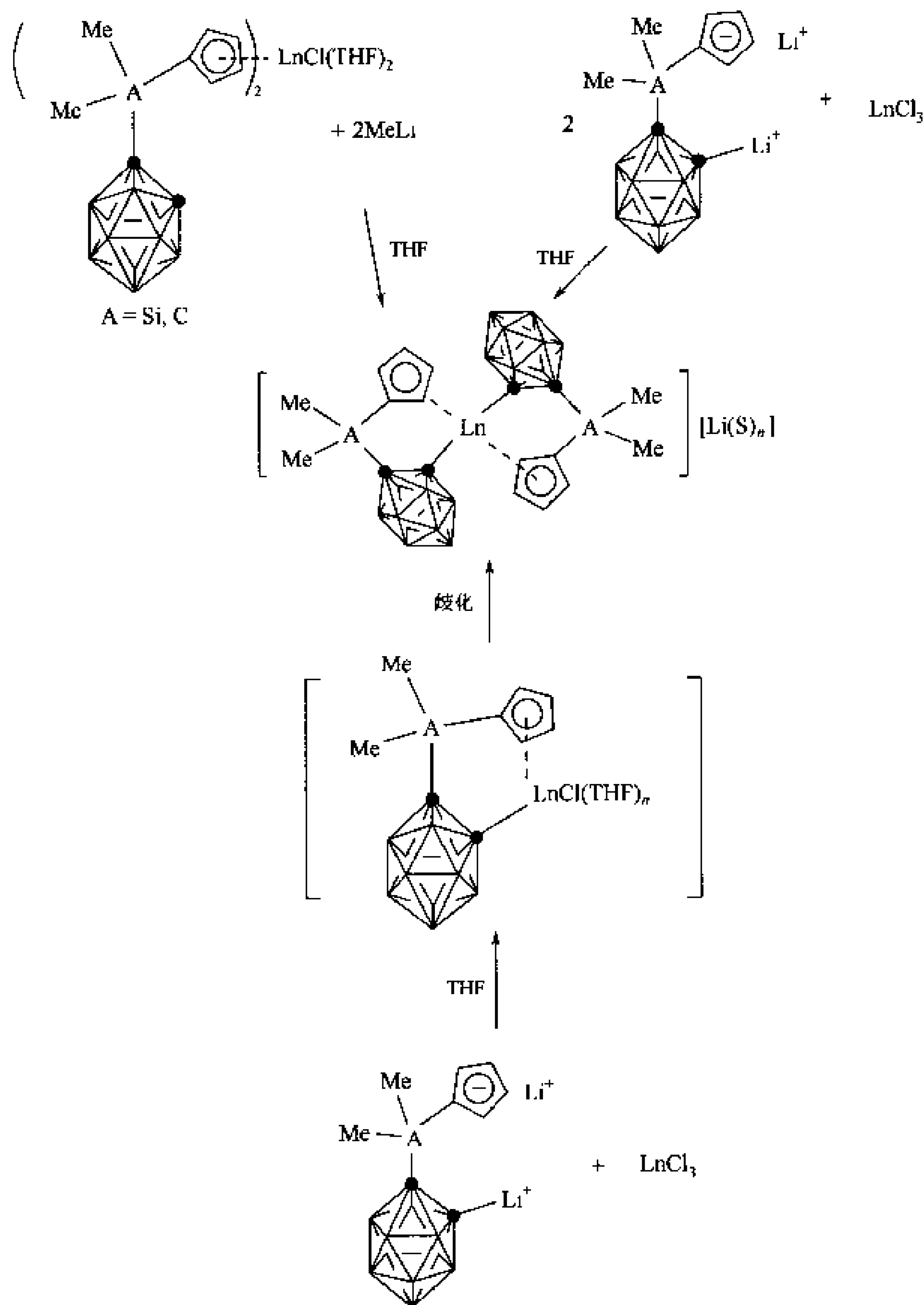
图式 6-12　$LnCl_3$ 和$[Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]Na$ 以不同摩尔比反应



图式 6-13　镧系金属的一氯化物和二氯化物的合成

0.2666(1)nm，要长于末端 Yb-Cl 的平均距离 0.2522nm。

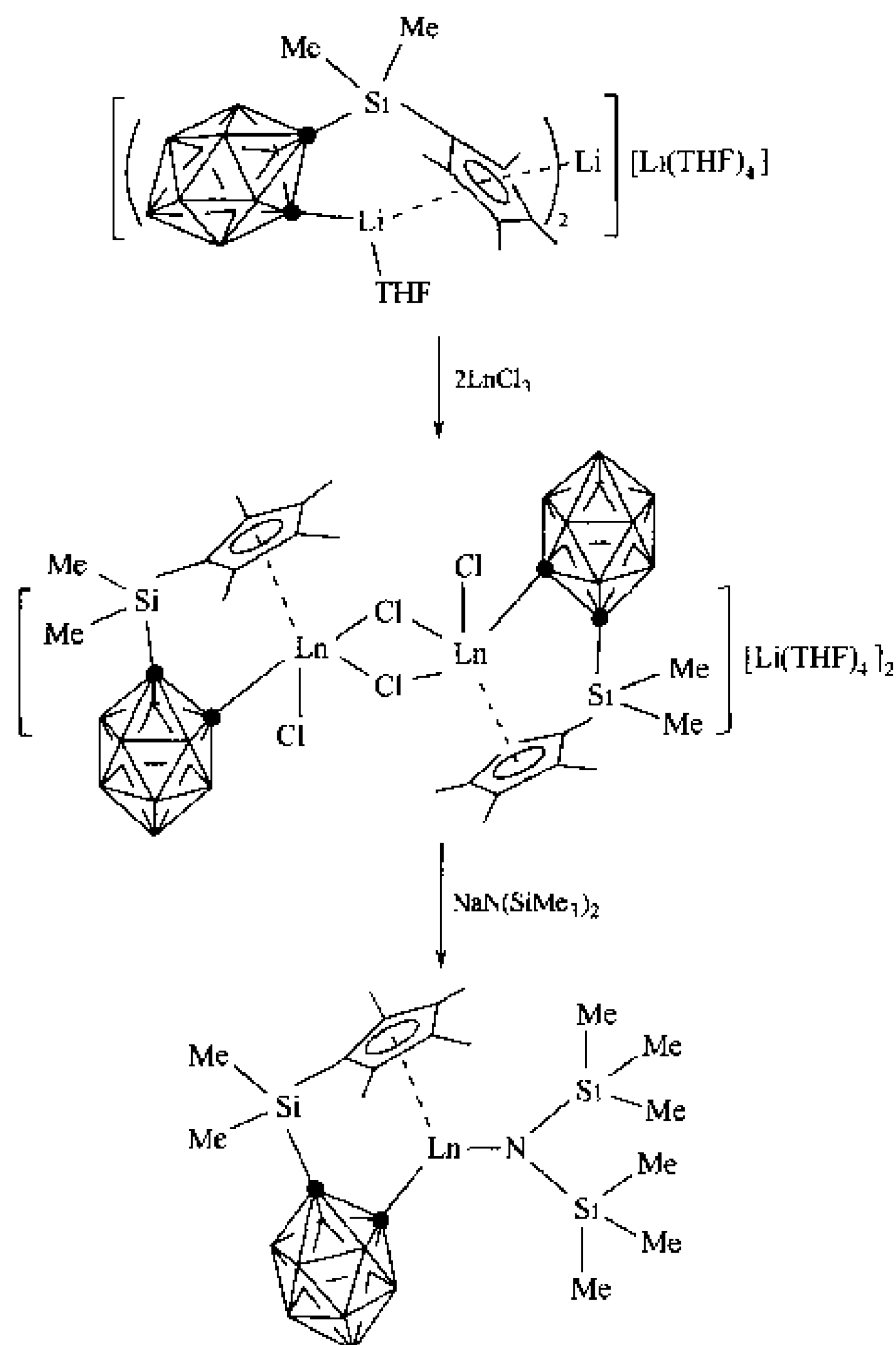
该实验结果表明，体积大的四甲基环戊二烯基的存在，确实可以有效地阻止配体的重新



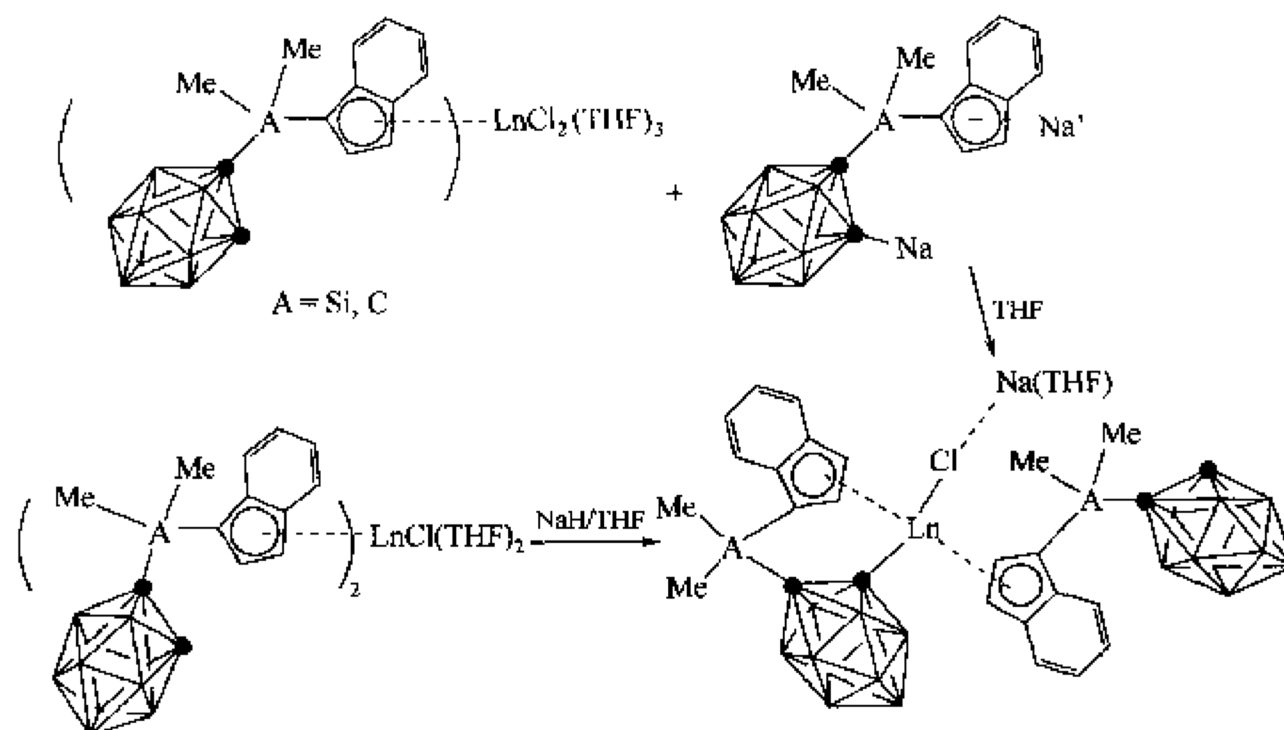
图式 6-14 $[\{\eta^5:\sigma\text{-}Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})\}_2Ln][Li(S)_n]$的合成

分配，从而得到半夹心的镧系金属碳硼烷氯化物。此氯化物是一个重要的中间体，可用来合成含有 Ln-C 或 Ln 与杂原子键的金属有机配合物。如 $[\{\eta^5:\sigma\text{-}Me_2Si(C_5Me_4)(C_2B_{10}H_{10})\}LnCl(\mu\text{-}Cl)]_2[Li(S)_n]_2$ 与 $NaN(SiMe_3)_2$ 在甲苯/四氢呋喃中以 1∶2 的摩尔比反应，得到了相应的含有 Ln-N σ 键的配合物 $[\eta^5:\sigma\text{-}Me_2Si(C_5Me_4)(C_2B_{10}H_{10})]YN(SiMe_3)_2$（图式 6-15)。

为了进一步了解空间位阻效应对产物的影响，对相应的茚基桥联配体的反应也进行了研究。$LnCl_3$ 与等当量或两当量的 $[Me_2A(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{10})]M_2$（A=C，Si；M=Li，Na）在 THF 中反应，都得到了外消旋配合物 $[M(S)_n][\{\eta^5:\sigma\text{-}Me_2A(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{10})\}_2Ln]$ [A=Si，M=Na，$(S)_n=(THF)_6$；A=C，M=Li，$(S)_n=(DME)_2$]。该类配合物也可以通过相应的稀土金属一氯化物 $[\eta^5:\sigma\text{-}Me_2A(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{11})]_2LnCl(S)_n$ [A=C，$(S)_n=(THF)(OEt_2)$；A=Si，$(S)_n=(THF)_2$] 与过量的 NaH 或 MeLi 反应得到[25,26]（图式 6-16)。与相应的环戊二烯基配合物类似，此类配合物也是由完全分离的阳离子、阴离子两部



图式 6-15 镧系金属碳硼烷氯化物的合成及反应



图式 6-16 桥联茚基稀土金属碳硼烷配合物的合成

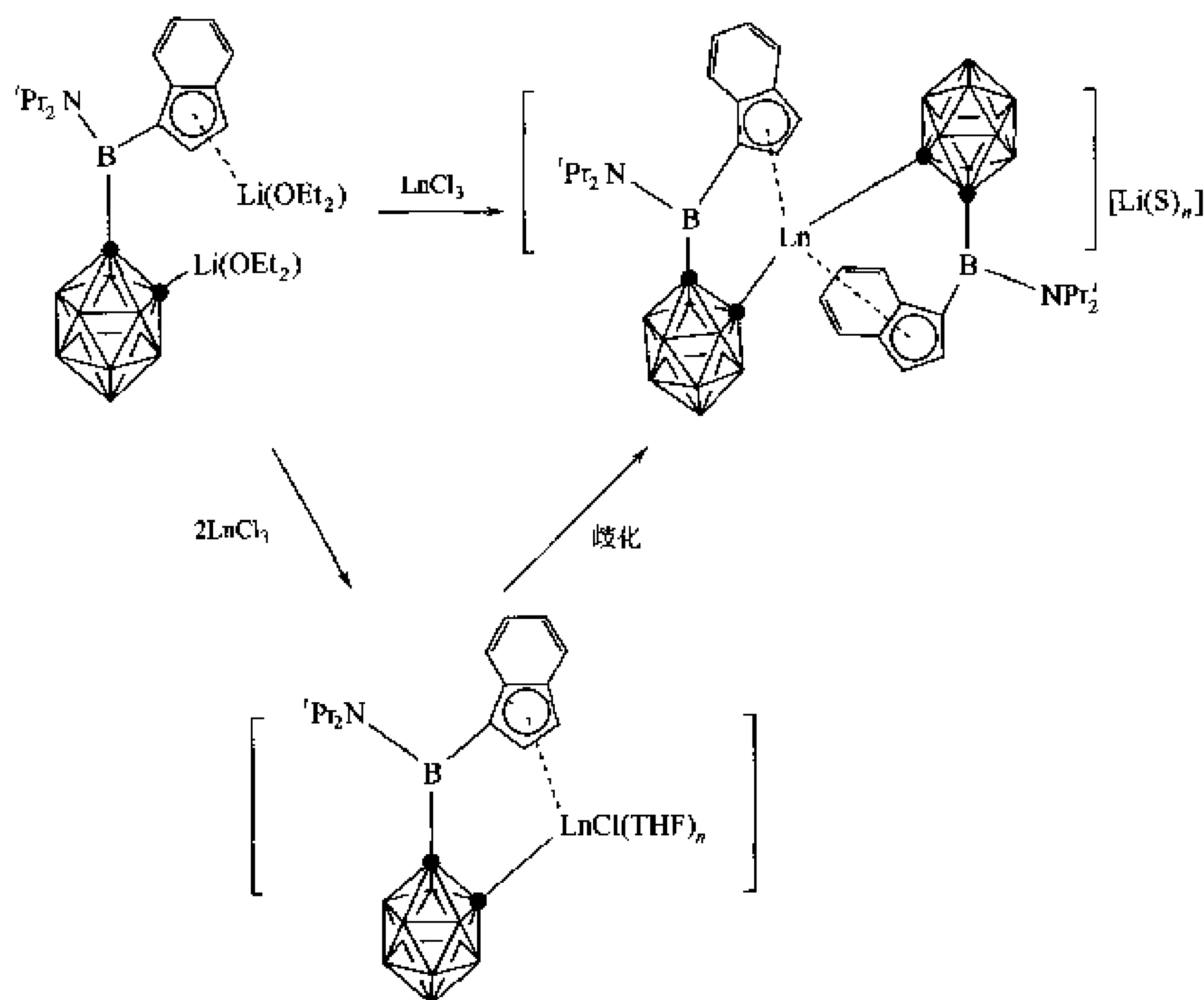
分组成，在阴离子 $[\{\eta^5:\sigma\text{-}Me_2A(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{10})\}_2Ln]^-$ 部分，中心金属离子以 η^5 的形式分别与两个茚基配位，以 σ 键与两个碳硼烷上的碳原子键合，形成一个扭曲的四面体结构。由于空间位阻的影响，配合物中 Ln-C(C_5 环）键以及 Ln-C(σ) 键的距离要比配合物

$[\{\eta^5:\sigma\text{-}Me_2A(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})\}_2Ln][Li(S)_n]$ 中的相应的距离略长。

值得注意的是，对碳桥联茚基稀土金属碳硼烷配合物 $[Li(DME)_3][\{\eta^5:\sigma\text{-}Me_2C(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{10})\}_2Yb]$ 的研究表明，此配合物在不同的溶剂中会发生立体异构化作用，由单一的外消旋体转化为外消旋体-内消旋体的混合物[25]。

在 THF 溶液中，稀土金属有机一氯化物 $[\eta^5:\sigma\text{-}Me_2A(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{11})]_2LnCl(S)_n$ 与等当量的 NaH 或 MeLi 反应，分离到了外消旋配合物 $[\{\eta^5:\sigma\text{-}Me_2A(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{10})\}\{\eta^5\text{-}Me_2A(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{11})\}]Ln(\mu\text{-}Cl)M(S_n)_2$ [$A=Si$, $M=Na$, $(S)_n=(THF)_3$; $A=C$, $M=Li$, $(S)_n=(DME)_2$][26]，此配合物也可通过稀土金属有机二氯化物 $[\eta^5\text{-}Me_2A(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{11})]LnCl_2(THF)_2$ 与等当量的 $[Me_2A(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{10})]M_2$ 的反应得到[26]（图式 6-16）。对配合物的结构研究表明，中心金属离子以 η^5 的形式与两个茚基配位，以 σ 键分别与碳硼烷上的碳原子和桥氯原子相连，构成一变形的四面体构型。其中 Ln-C 的距离与相应的稀土金属有机配合物十分相近。此外，在配合物中也同样存在着碳硼烷上的 C-H 键与茚基的五元环平面之间的 π 键相互作用。

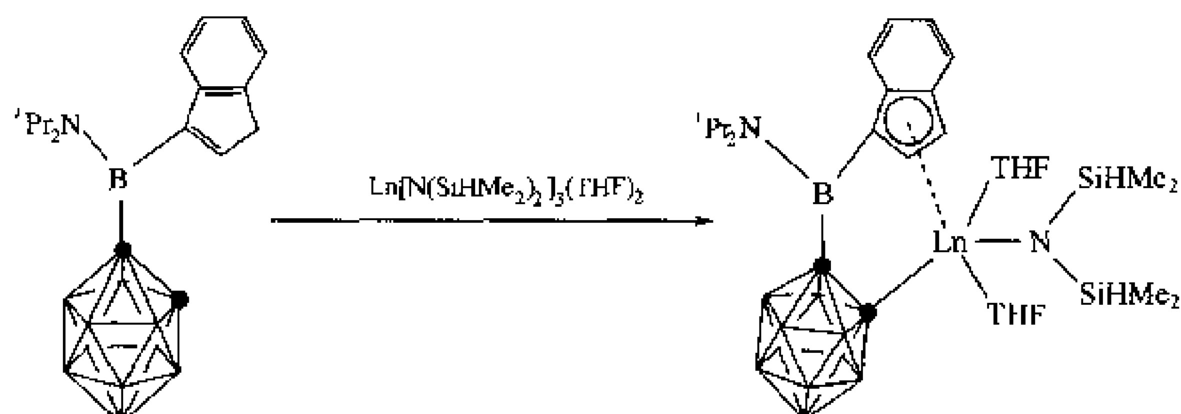
为了了解桥联原子对中心金属离子反应活性的影响，又对硼桥联配体 $^iPr_2NB(C_9H_7)(C_2B_{10}H_{11})$ 进行了研究。$LnCl_3$ 与等当量或两当量的 $[^iPr_2NB(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{10})]Li_2(OEt_2)_2$ 反应，均得到了内消旋的配合物 $[\{\eta^5:\sigma\text{-}^iPr_2NB(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{10})\}_2Ln][Li(S)_n]$ ($S=DME$, $n=3$; $S=THF$, $n=4$)[28]（图式 6-17）。尽管 $^iPr_2NB$ 比相应的 Me_2Si 和 Me_2C 的体积大，但无论反应物之间的摩尔比如何，都没有分离到相应的一氯化物 $[\eta^5:\sigma\text{-}^iPr_2NB(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{10})]LnCl(THF)_n$，即未能阻止配体的重新分配。



图式 6-17 $[\{\eta^5:\sigma\text{-}^iPr_2NB(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{10})\}_2Ln][Li(S)_n]$的合成

上述实验结果表明，欲合成半夹心的硼桥联稀土金属有机配合物，必须另找新的合成方法。$^iPr_2NB(C_9H_7)(C_2B_{10}H_{11})$ 与等当量的 $Ln[N(SiHMe_2)_2]_3(THF)_2$ 在甲苯中回流，得到

了通式为 $[\eta^5:\sigma\text{-}^i Pr_2NB(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{10})]LnN[(SiHMe_2)_2]_2(THF)_2$ 的半夹心稀土金属有机胺化物[28]（图式 6-18）。X 射线单晶衍射证明中心金属离子以 η^5 的形式与茚基配位，以 σ 键分别与碳硼烷上的碳原子和 $N(SiHMe_2)_2$ 中的氮原子键合，同时还以 σ 键 与两个 THF 分子相连，形成一扭曲的三角双锥结构。

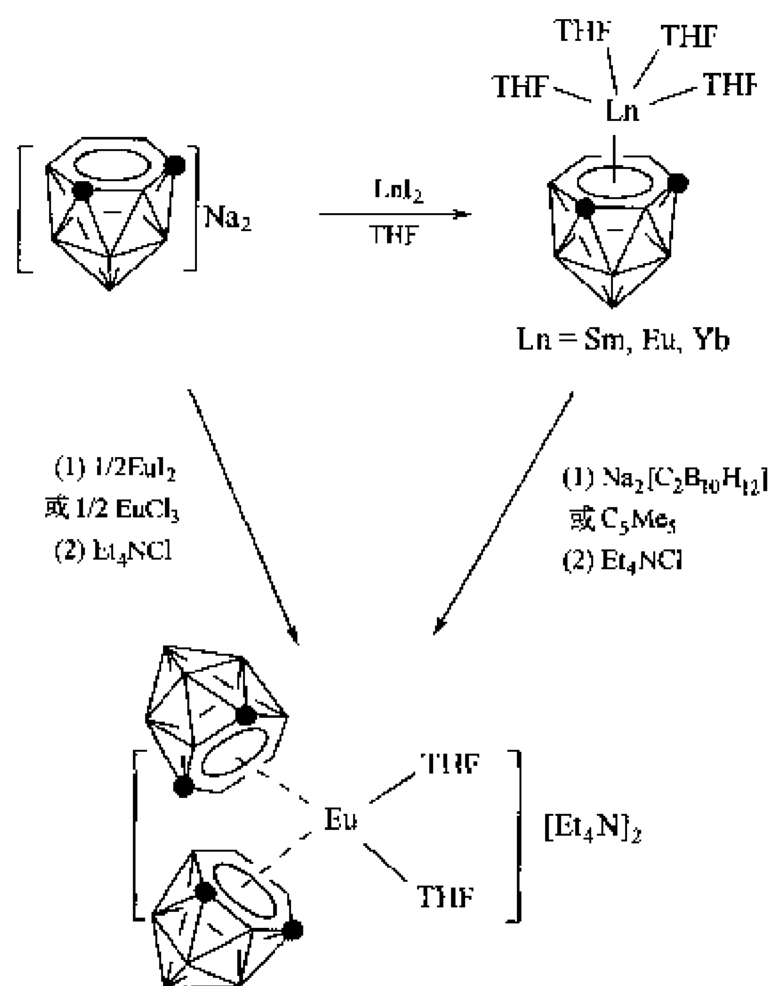


图式 6-18 半夹心稀土金属有机胺化物的合成

配合物 $[\eta^5:\sigma\text{-}^i Pr_2NB(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{10})]LnN[(SiHMe_2)_2]_2(THF)_2$ 可引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合，生成间同聚合物，但催化活性较差。造成这种结果的可能原因是中心金属离子周围很大的空间位阻，阻碍了 MMA 单体的配位，使得催化活性降低[28]。

6.4.2 鸟巢型（*nido*-C_2B_{10}）体系

缺电子的二十面体碳硼烷，*o*-$R_2C_2B_{10}H_{10}$(R＝H，烷基，芳基)，可接受两个电子生成鸟巢型 C_2B_{10}体系 $[nido\text{-}R_2C_2B_{10}H_{10}]^{2-}$。其碱金属盐是合成各种 s 区、p 区、d 区过渡金属碳硼烷配合物十分重要的合成子[2,3]。在 THF 中，$LnI_2(THF)_2$ 与等摩尔量的 $Na_2[nido\text{-}C_2B_{10}H_{12}]$ 反应，可分离到半夹心的镧系金属碳硼烷配合物 $[(\eta^6\text{-}C_2B_{10}H_{12})Ln(THF)_x]_n$（$x=3$、$n=\infty$，Ln＝Sm，Eu；$x=4$，$n=1$，Ln＝Yb）[29]（图式 6-19）。其中铕的此类配合物在混合溶剂 $MeCN/Et_2O$ 中重结晶，可得到 MeCN 配位的铕配合物 $[(\eta^6\text{-}C_2B_{10}H_{12})$



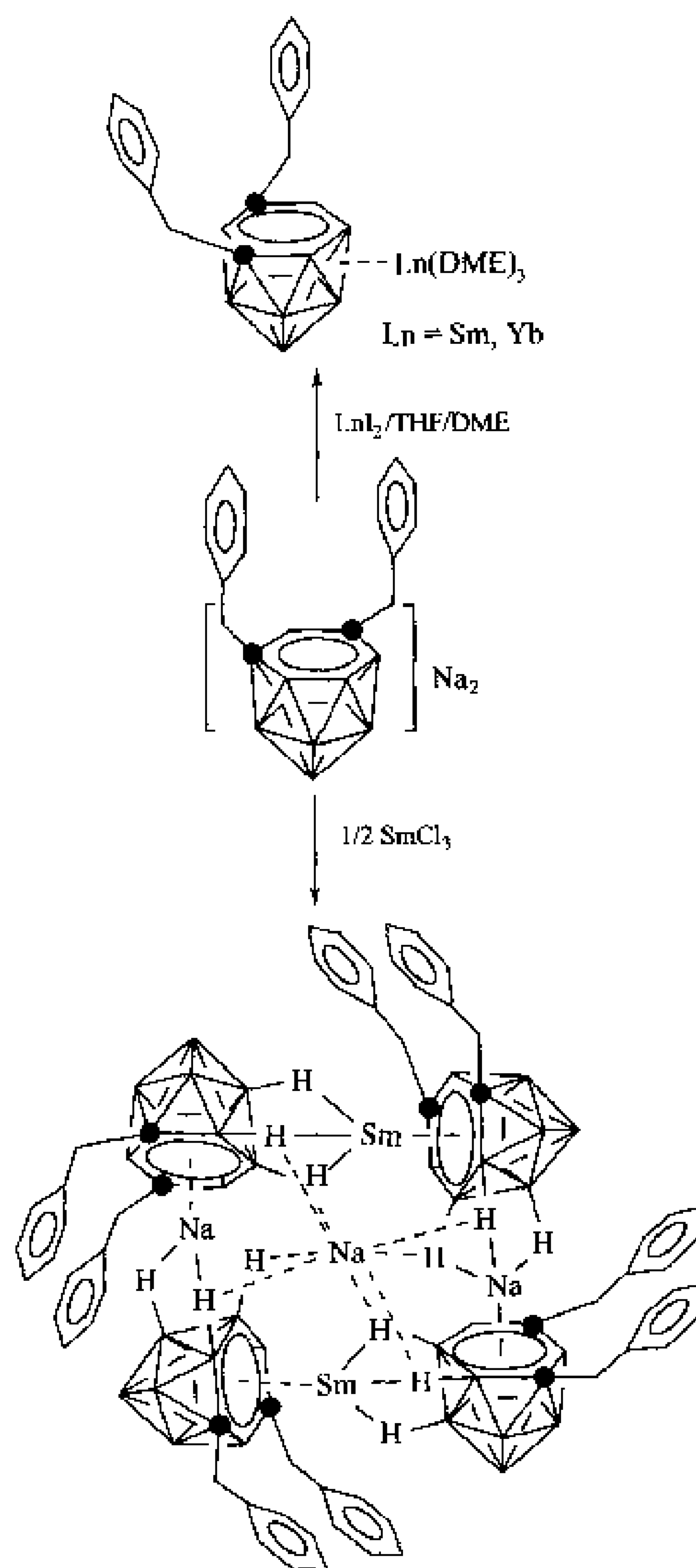
图式 6-19 铕的碳硼烷配合物的合成

$Eu(MeCN)_3]_n$。该配位聚合体已被 X 射线单晶衍射所证实，在分子中每个 Eu^{2+} 与$C_2B_{10}H_{12}^{2-}$配体以 η^6 方式相结合，以 σ 键分别与三个 MeCN 分子配位，同时还与相邻的碳硼烷配体上的两个 H-E（E 为笼上的 B 原子和 C 原子）相连，形成了一个高度扭曲的十面体结构。Eu-N和 Eu 与笼原子间的平均距离分别为 0.2677(9)nm 和 0.2983(11)nm。

半夹心的金属配合物 $[(\eta^6\text{-}C_2B_{10}H_{12})Eu(THF)_3]_n$ 不与中性的亲核试剂如一氧化碳、膦化物、烯烃以及炔烃等发生反应。但在 THF 溶液中，却能与另一当量的 $Na_2[nido\text{-}C_2B_{10}H_{12}]$ 作用，经 Et_4NCl 处理后，得到全夹心铕的碳硼烷配合物 $[Et_4N]_2[(\eta^6\text{-}C_2B_{10}H_{12})_2Eu(THF)_2]$[29,30]。此配合物还可以通过在 THF 溶液中，$EuCl_3$ 与二当量的$nido\text{-}C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ 或者是通过 $[(\eta^6\text{-}C_2B_{10}H_{12})Eu(THF)_3]_n$ 与等当量的 $C_5Me_5^-$ 反应得到（图式 6-19）。这些结果表明：①$nido\text{-}C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ 是一个很强的还原剂，可将 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+}；②配合物 $[(\eta^6\text{-}C_2B_{10}H_{12})(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Eu(THF)_2]^-$ 是不稳定的，可发生配体的重新分配，生成$[(\eta^6\text{-}C_2B_{10}H_{12})_2Eu(THF)_2]^{2-}$和$(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Eu(THF)_2$。在配合物中，$Eu^{2+}$ 以 η^6 形式分别与两个 $C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ 配体配位，同时又以 σ 键与两个 THF 分子结合，形成一变形四面体构型。质心-Eu-质心之间夹角为 127.3(3)°。Eu 与笼原子以及 Eu-O 间的平均距离分别为 0.303(1)nm 和 0.263(1)nm。

立体位阻可以改变中心金属与碳硼烷配体间的键型，可从 π 键变为 σ 键。LnI_2 与等摩尔量的 $[(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]Na_2(THF)_4$[31]在 THF 进行反应，然后用 DME 重结晶，分离到了镧系金属碳硼烷配合物 *exo-nido*-$[(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]Ln(DME)_3$（Ln=Sm,Yb）（图式 6-20）。其结构得到了 X 射线单晶衍射的证实，它们共同的结构特征是：①中心金属和配体之间是以 Ln-H-B σ 键相连，构成了 *exo-nido* 结构；②金属离子周围的剩余配位空间由三个 DME 分子所饱和，但具体的配位方式存在一些差异。Sm^{2+} 是通过三个 B-H 键与 $[nido\text{-}(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]^{2-}$ 配体相连的，其中一个 B-H 键来自于打开的六元环 C_2B_4 平面，另外两个 B-H 来自于配体中的 B_5 平面；但在镱的配合物中，Yb^{2+} 则是通过六元环 C_2B_4 平面上的两个 B-H 键与配体相连的。这种结构上的差异主要是由于金属离子半径大小的不同而产生的。若 LnI_2 与 $[(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]Na_2(THF)_4$ 按 1∶2 的摩尔比进行反应，可分离得到分子式为 $[(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]_4Ln_2Na_2(THF)_2$（Ln=Sm，Yb）的镧系金属碳硼烷配合物，但在此配合物中，金属离子和碳硼烷配体之间的具体配位方式尚不太清楚。

由于 $nido\text{-}R_2C_2B_{10}H_{10}^{2-}$ 离子的强还原性，$YbCl_3$ 与二当量的 $[(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]Na_2(THF)_4$[22] 反应，分离得到了二价镱配合物 *exo-nido*-$[(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]Yb(DME)_3$。但 $SmCl_3$ 与 $[(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]Na_2(THF)_4$ 按 1∶2 的摩尔比进行反应，却得到混合价态钐的笼状簇合物 *closo-exo*$[(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]Sm_2Na_3$[22]（图式 6-20）。其分子中同时含有等量的 Sm^{2+}和 Sm^{3+}。X 射线单晶衍射结构分析表明，在此配合物中，中心 Na^+ 被四个半夹心结构单元 $[\eta^6\text{-}(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]M$（M=Na，Sm）所围绕，并通过四组分别来自于这四个结构单元中打开的六元环平面(C_2B_4)上的两个 B-H 键与这四个结构单元相连，构成一个变形的四面体构型，Na-B 的平均距离为 0.3050(5)nm。而四个 13 顶点的半夹心结构单元 $[\eta^6\text{-}(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]M$ 又通过四组三个 B-H-M 键彼此连接在一起，其中的一个 B-H 键来自每个结构单元中碳硼烷配体的六元环平面(C_2B_4)，另外两个则来自于配体中五元环平面(B_5)(图 6-3)。Sm(1)与笼原子(一)和 Sm(1)-B(B_3 平面)的距离分别为 0.2970(5)nm 和 0.3013(5)nm，这与相应的 Sm(2) 与笼原子(二)和 Sm(2)-B(B_3 平面)



图式 6-20 $[(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]Na_2(THF)_4$ 和 LnI_2(或 $SmCl_3$)的反应

的距离 0.2968(5)nm 和 0.3023(6)nm 十分相近；Na(1)与笼原子(三)和 Na(1)-B(B_3 平面)的平均距离分别为 0.2925(6)nm 和 0.3023(6)nm，也与相应的 Na(2)与笼原子(四)和 Na(2)-B(B_3 平面)的平均距离 0.2906(6)nm 和 0.2963(6)nm 相类似。此外，在此簇合物中，Sm^{2+}/Sm^{3+} 和 Na^+ 也同时与碳硼烷配体取代基上的芳香环有一定的静电相互作用。这些结果表明，在此簇合物中 Na(1)、Na(2)、Sm(1) 和 Sm(2) 的配位环境几乎是一样的。无法按键长和配位环境来区分两个钐离子（Sm^{2+} 和 Sm^{3+}），因而建议该配合物中，钐离子的氧化态可以看作为+2.5。这种混合价态的钐配合物的生成是由配体 [*nido*-$(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]^{2-}$ 对 Sm(Ⅲ) 的不完全还原而造成的。

前面曾经提到过，$[(\eta^6-C_2B_{10}H_{12})(\eta^5-C_5Me_5)Eu(THF)_2]^-$ 是不稳定的，极易发生配体的重新分配形成两个铕的配合物 $[(\eta^6-C_2B_{10}H_{12})_2Eu(THF)_2]^{2-}$ 和 $(\eta^5-C_5Me_5)_2Eu(THF)_2$[30]。为了防止此类反应发生，一个既含有碳硼烷单元又含有环戊二烯基的桥联配体被引入稀土金属有机化学[32]。室温下，在 THF 溶液中，$[Me_2Si(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]K_3$ 与 $NdCl_3$ 等当量混合，得到了一个对空气和水敏感的混合夹心镧系金属碳硼烷配合物 [η^5：

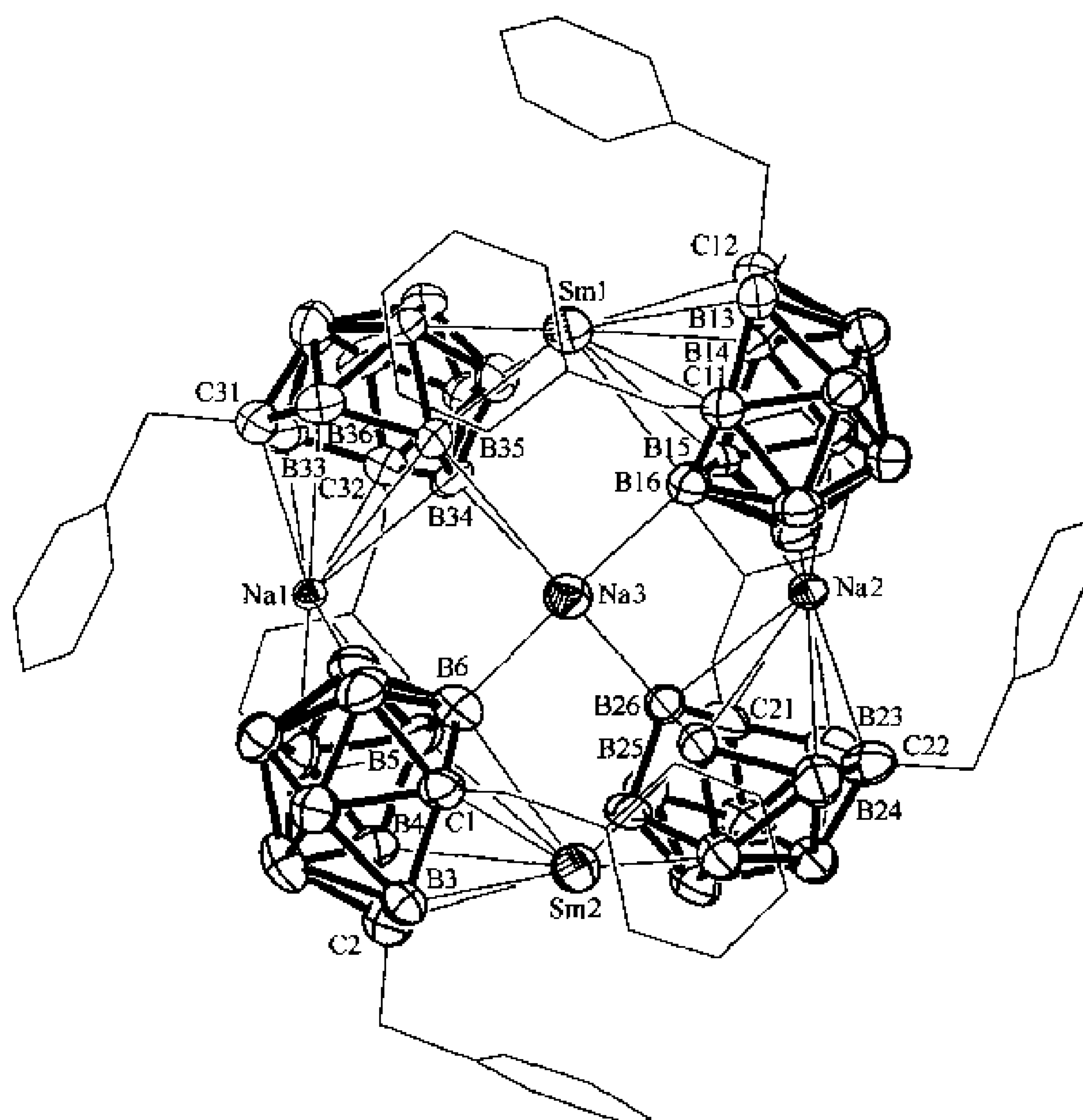
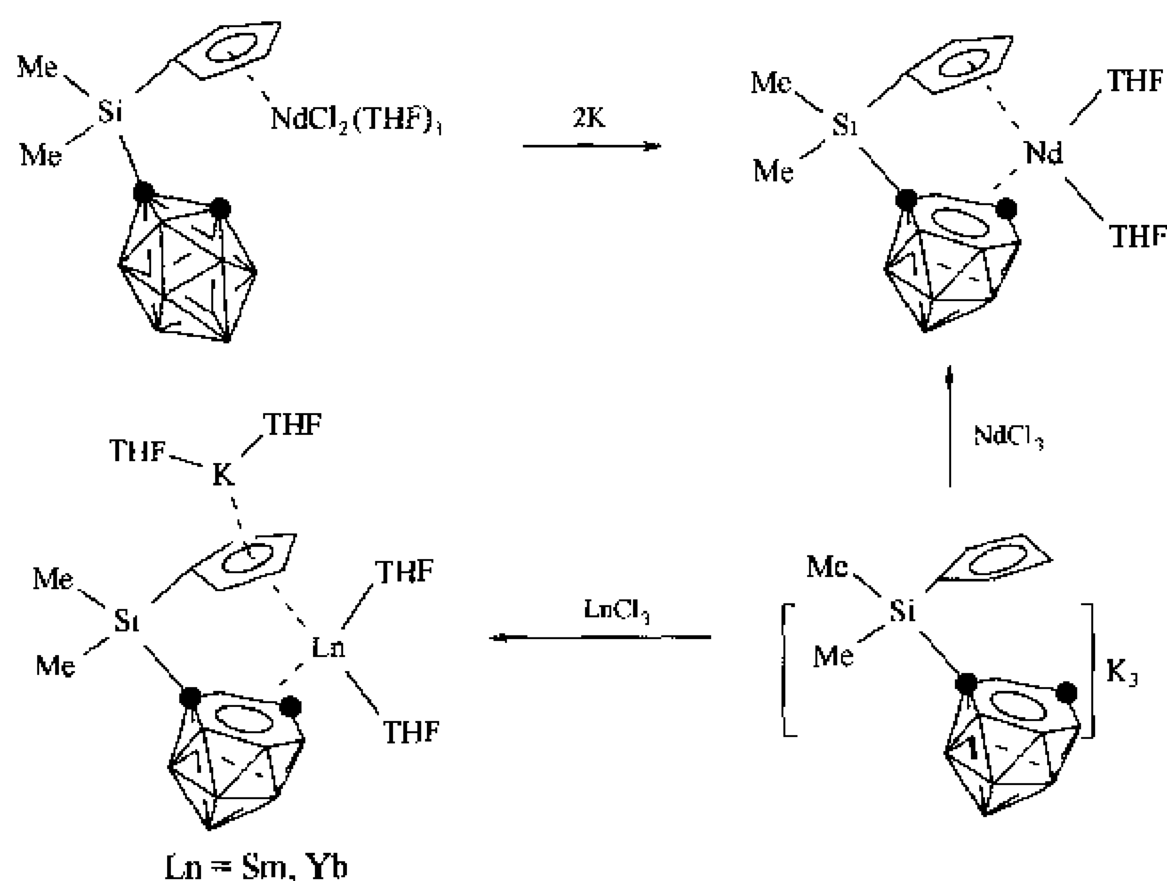


图 6-3　混合价态钐的笼状簇合物的晶体结构

η^5-$Me_2Si(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})$]Nd(THF)$_2$，此配合物还可以通过[$\eta^5$-$Me_2Si(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})$]$NdCl_2(THF)_3$与金属钾按1∶2的摩尔比混合反应来制备。在该反应过程中，首先是金属钾将 *closo*-C_2B_{10}碳硼烷还原成 *nido*-C_2B_{10}，然后发生分子内的复分解反应，得到目标产物[32,33]（图式 6-21）。但在相同的条件下，$LnCl_3$(Ln＝Sm,Yb)与等摩尔量的[$Me_2Si(C_5H_4)$

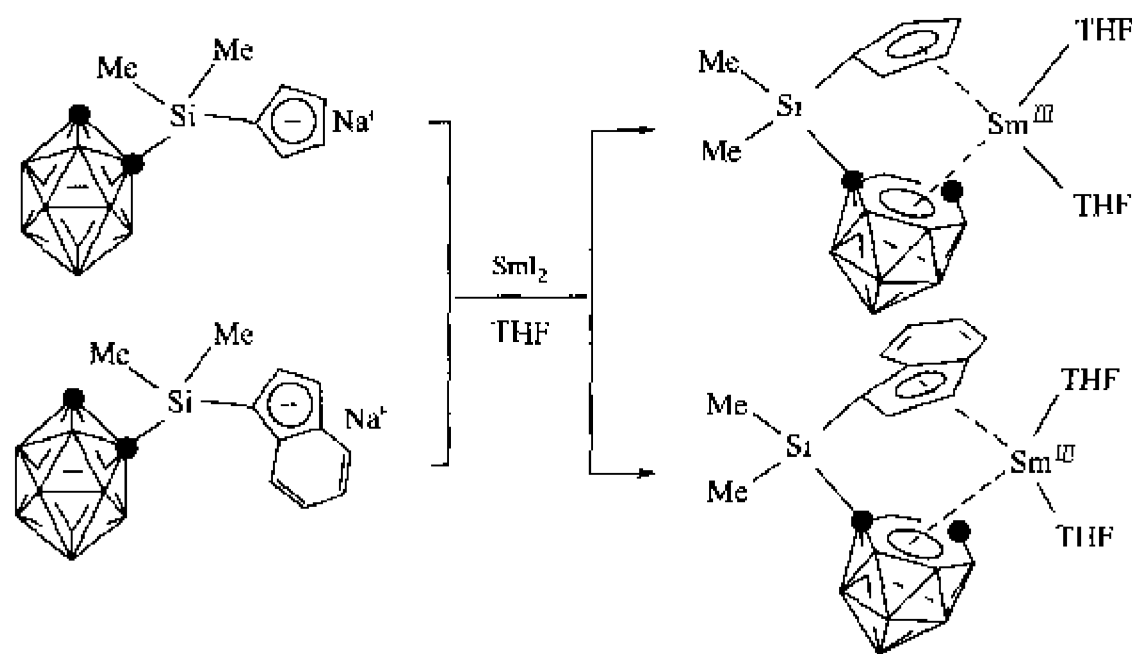


图式 6-21　[$Me_2Si(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})$]$K_3$进行的反应

$(C_2B_{10}H_{11})]K_3$ 混合反应，却得不到类似于上述钕的配合物，而只能分离得到二价的镧系金属配合物 $\{[\eta^5:\eta^6\text{-}Me_2Si(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]Ln(THF)_2\}\{K(THF)_2\}$ (Ln＝Sm, Yb)，该实验结果表明配体 $[Me_2Si(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]^{3-}$ 可将 Sm^{3+} 和 Yb^{3+} 还原成 Sm^{2+} 和 Yb^{2+}，这和前面提到的 *nido*-$C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ 是强还原剂的结果相符。

欲合成三价钐和镱的碳硼烷配合物，很显然需要寻找新的合成方法。室温下，SmI_2 与 $[Me_2Si(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]Na$ 以 1∶2 的摩尔比在 THF 溶液中混合反应，得到了一个三价钐的碳硼烷配合物 $[\eta^5:\eta^6\text{-}Me_2Si(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]Sm(THF)_2$[33,34]（图式 6-22)。其结构已被 X 射线单晶衍射所证实，配合物中，Sm^{3+} 分别与环戊二烯基及 *nido*-$C_2B_{10}H_{11}$ 笼子上的六元环 C_2B_4 平面以 η^5 和 η^6 方式成键，同时以 σ 键与两分子的 THF 配位，构成了一个变形的四面体结构。其中，质心-Sm-质心之间的夹角为 125.1°，Sm 与笼原子和 Sm-C(C_5 平面）间的平均距离分别为 0.2803(3)nm 和 0.2706(2)nm。

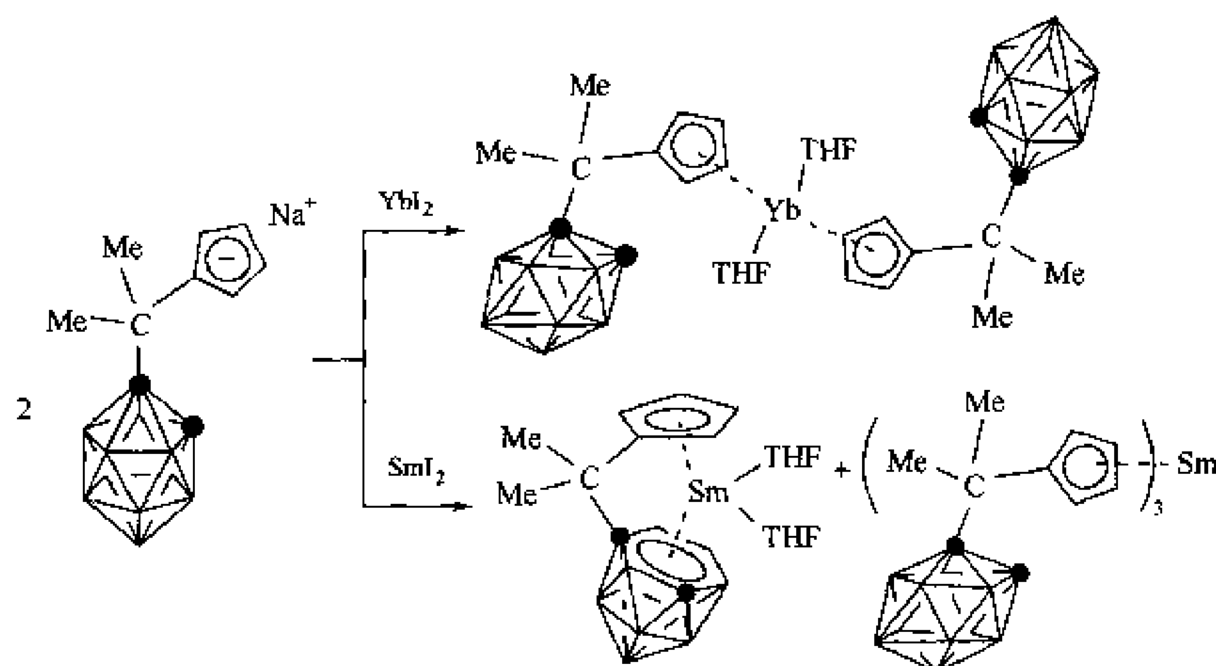
很显然，三价钐的碳硼烷配合物 $[\eta^5:\eta^6\text{-}Me_2Si(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]Sm(THF)_2$ 是氧化还原反应的产物，在该反应过程中，Sm^{2+} 被氧化成 Sm^{3+}，而中性的碳硼烷 *closo*-$RC_2B_{10}H_{11}$ 被还原成二价负离子 *nido*-$RC_2B_{10}H_{11}^{2-}$。该氧化还原反应也发生在类似的茚基配体上。室温下，在 THF 溶液中，SmI_2 无论是与等摩尔量的还是两倍摩尔量的 $[Me_2Si(C_9H_7)(C_2B_{10}H_{11})]Na$ 反应，都不能分离到复分解产物 $[\{\eta^5\text{-}Me_2Si(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{11})\}SmI(THF)_2]_2$ 或 $[\eta^5\text{-}Me_2Si(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{11})]_2Sm(THF)_2$，而只分离得到了氧化还原的产物 $[\eta^5:\eta^6\text{-}Me_2Si(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{11})]Sm(THF)_2$[35]（图式 6-22)。该配合物的结构已被 X 射线单晶衍射所证实，Sm^{3+} 分别与茚基以 η^5 方式和与 $C_2B_{10}H_{11}$ 笼子上的六元环平面 (C_2B_4) 以 η^6 形式成键，同时又与两分子的 THF 配位，形成一变形的四面体构型，其中，质心-Sm-质心之间的夹角为 126.0°，Sm 与笼原子和 Sm-C(C_5 平面）间的平均距离分别为 0.2823(4)nm 和 0.2751(4)nm。



图式 6-22 三价钐的碳硼烷配合物的合成

为了深入了解这种新的氧化还原反应的中间体和机理，又对另一更稳定的碳桥联配体 $Me_2C(C_5H_5)(C_2B_{10}H_{11})$[24,36] 进行研究。在 THF 溶液中，$SmI_2$ 与两倍摩尔量的 $[Me_2C(C_5H_5)(C_2B_{10}H_{11})]Na(THF)$ 反应，不仅分离得到了混合夹心的钐的碳硼烷配合物 $[\eta^5:\eta^6\text{-}Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]Sm(THF)_2$，而且还得到了一种三茂钐的化合物 $[\eta^5\text{-}Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]_3Sm$[24]（图式 6-23)。$^{11}B$ 核磁共振谱跟踪结果表明，这两种产物的

摩尔比接近1。但还原能力较差的 YbI_2 与二倍摩尔量的 $[Me_2C(C_5H_5)(C_2B_{10}H_{11})]Na(THF)$ 进行类似的反应，却只能得到二价镱的配合物 $[\eta^5\text{-}Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]_2Yb(THF)_2$，这三种配合物的结构均被X射线单晶衍射所确定。基于对上述配合物的结构鉴定及 ^{11}B 核磁跟踪反应的结果，有机钐配合物形成的可能机理见图式6-24。首先 SmI_2 与 $[Me_2C(C_5H_5)(C_2B_{10}H_{11})]Na(THF)$ 反应，生成中间体 $[\eta^5\text{-}Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]_2Sm(THF)_2$，接着发生分子内和分子间的电子转



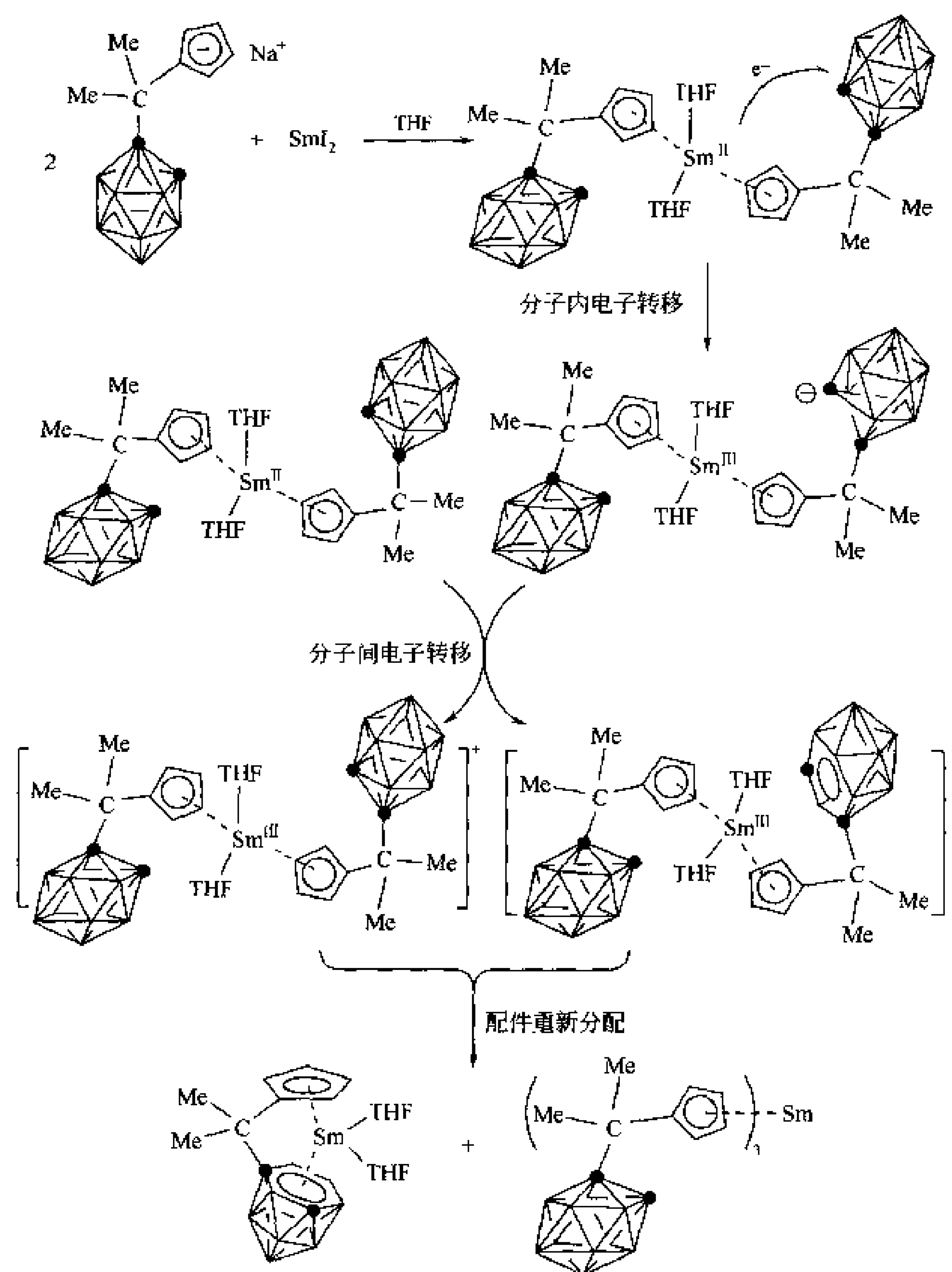
图式 6-23 SmI_2 与 $[Me_2C(C_5H_5)(C_2B_{10}H_{11})]Na(THF)$ 的反应

移，产生阳离子 $\{[\eta^5\text{-}Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]_2Sm(THF)_2\}^+$ 和阴离子 $\{[\eta^5\text{-}Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})][\eta^5\text{-}Me_2C(C_5H_4)(nido\text{-}C_2B_{10}H_{11})]\ Sm^{III}(THF)_2\}^-$，最后进行配体重新分配，生成热力学稳定的等量配合物 $[\eta^5:\eta^6\text{-}Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]Sm(THF)_2$ 和 $[\eta^5\text{-}Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]_3Sm$。混合夹心稀土金属碳硼烷配合物也可由下列方法合成，$[\eta^5\text{-}Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]ErCl_2(THF)_3$ 与金属钠以1∶2的摩尔比在THF溶液反应，或者是在THF溶液中通过 $ErCl_3$ 与等摩尔量的 $[Me_2C(C_5H_5)(C_2B_{10}H_{11})]Na_3(THF)_3$ 作用，均可得到相同的产物 $[\eta^5:\eta^6\text{-}Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]Er(THF)_2$[37]（图式6-25）。X射线单晶衍射对其结构的分析表明，此配合物与相应的有机钐的配合物有着类似的结构。Er与笼原子和Er-C(C_5 平面）间的平均距离分别为0.2710(3)nm和0.2602(3)nm。

不同的配体，类似的反应有时也会得到不同的产物。在THF溶液中，$[\eta^5\text{-}Me_2Si(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{11})]ErCl_2(THF)_3$ 与二当量的金属钠进行反应，或者是 $ErCl_3$ 与等摩尔量的 $[Me_2Si(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{11})]Na_3(THF)_3$ 作用，均得到同一产物 $[\{\eta^5:\eta^6\text{-}Me_2Si(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{11})\}Er(THF)(\mu\text{-}Cl)Na(THF)_2]_n$[38]（图式6-26）。X射线单晶衍射表明，在配合物中，Er^{3+} 分别以 η^5 的形式与茚基、η^6 的形式与 $C_2B_{10}H_{11}$ 笼子上的六元环平面 C_2B_4 键合，同时分别与一个桥氯原子和一个THF分子配位，形成一变形的四面体，其中质心-Er-质心的夹角为126.1°，Er与笼原子和Er-C(C_5 平面）间的平均距离分别为0.2775(14)nm和0.2677(14)nm。

该化合物的形成可能是由于茚基比环戊二烯基贫电子，增加了中心金属离子的Lewis酸性，使之易与强的Lewis碱 Cl^- 相结合，从而稳定了最终产物。

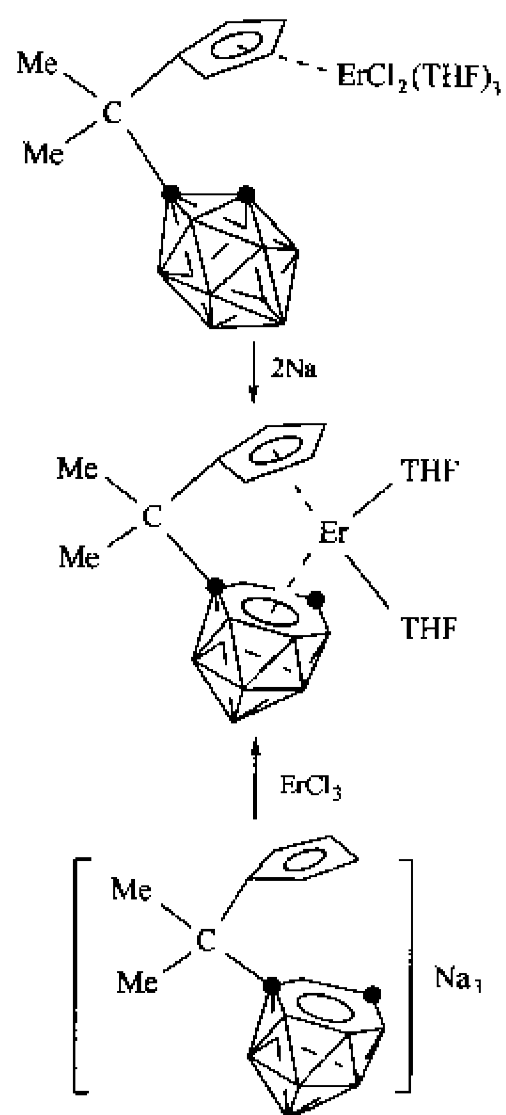
在一定的条件下，Sm(Ⅱ)还可以促进碳硼烷笼子间的还原偶联反应。在THF溶液中，$[Me_2Si(C_9H_5CH_2CH_2G)(C_2B_{10}H_{10})]Li_2(OEt_2)_2\cdot LiCl$ 与等摩尔量的 $SmI_2(THF)_x$ 反应，得到了红色的晶体，其结构为 $[\{\eta^5:\eta^1:\eta^6\text{-}Me_2Si(C_9H_5CH_2CH_2G)(C_2B_{10}H_{10})Sm\}_2(\mu\text{-}$



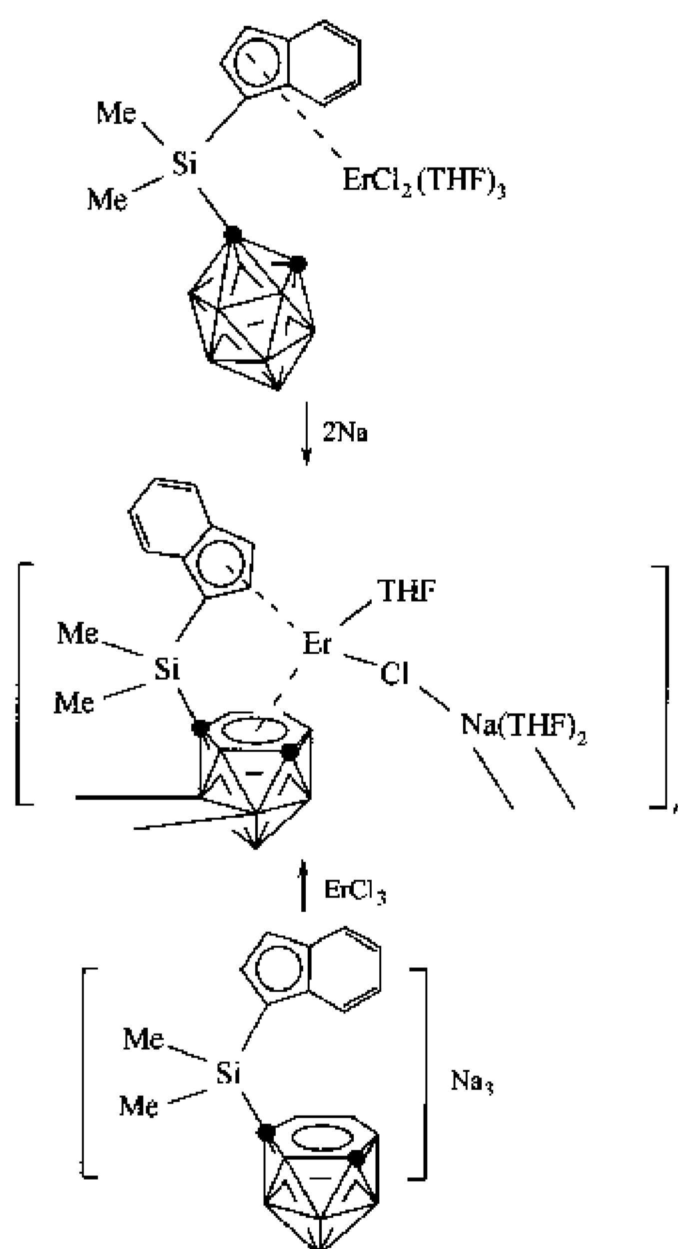
图式 6-24　有机钐配合物形成的可能机理

Cl)][Li(THF)$_4$] (G=NMe$_2$,OMe)[49](图式 6-27)。此配合物是由完全相同的两个钐的碳硼烷配合物结构单元所组成的，在阴离子部分，每个 Sm^{3+} 分别通过六元环的 C_2B_4 成键平面与 *nido*-$C_2B_{10}H_{10}$ 配体以 η^6 方式，与茚基以 η^5 方式成键，同时又以 σ 键分别与一个氯桥原子和来自于茚基取代基上的氧原子或氮原子配位，构成了一个高度扭曲的四面体构型，中心金属离子的配位数为 8。在配合物分子中，两个 *nido*-$C_2B_{10}H_{10}$ 配体通过 C-C 单键彼此相连，其中两个六元环 C_2B_4 成键平面之间的夹角对含氧和含氮的配合物分别为 63.3°和 69.6°，两者相差近 6°，这可能是由取代基的空间位阻所引起的。在含氮原子的配合物中，Sm-C(C5 平面)，Sm 与笼原子和 Sm-Cl(μ) 间的平均距离分别为 0.2732(8) nm、0.2809(8) nm 和 0.2678(3) nm。而在含氧的配合物中，相应的距离则分别为 0.275(2) nm、0.284(3) nm 和 0.2645(4) nm。

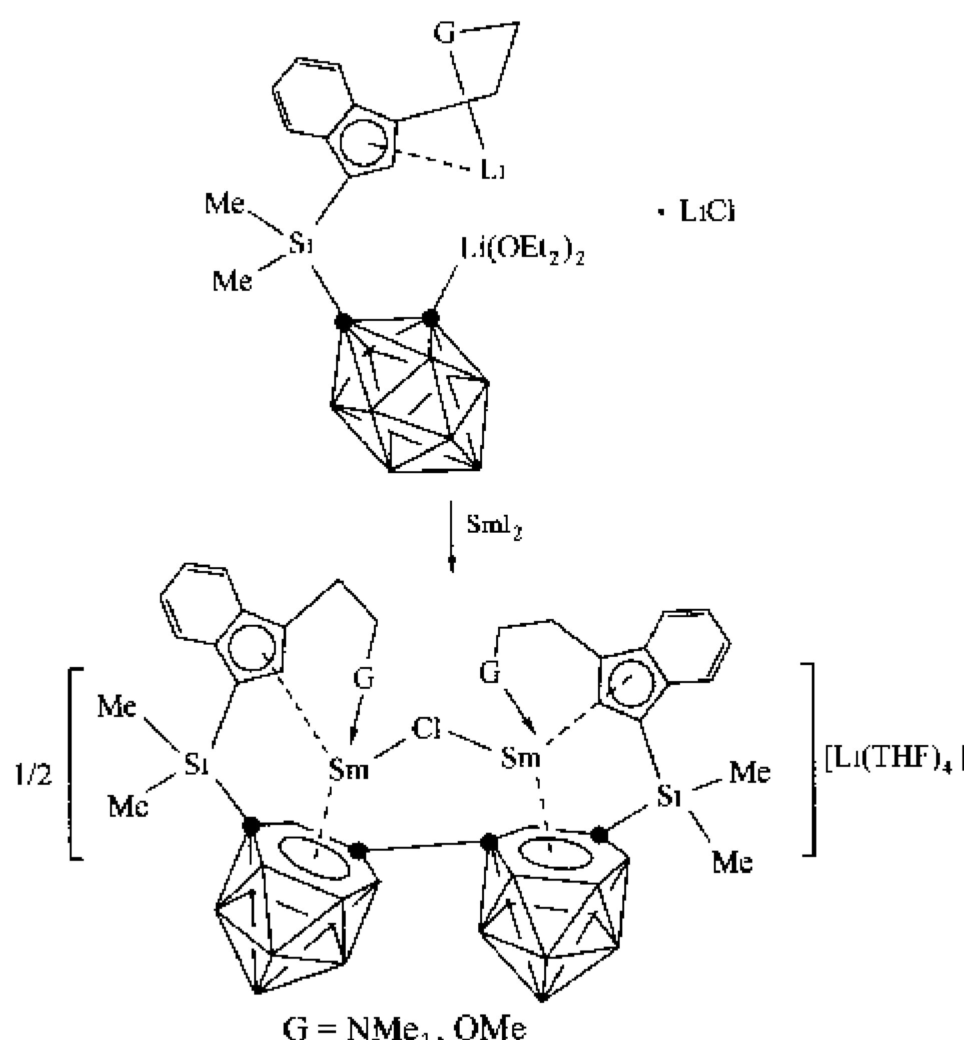
显然此类配合物的形成涉及双电子还原反应以及碳硼烷配体的偶联反应。首先，SmI_2(THF)$_x$ 与 [$Me_2Si(C_9H_5CH_2CH_2G)(C_2B_{10}H_{10})$]$Li_2(OEt_2)_2$ · LiCl 反应得到第一个反应中



图式 6-25　混合夹心稀土金属碳硼烷配合物的合成



图式 6-26　铒的碳硼烷配合物的合成



图式 6-27　钐的碳硼烷配合物的合成

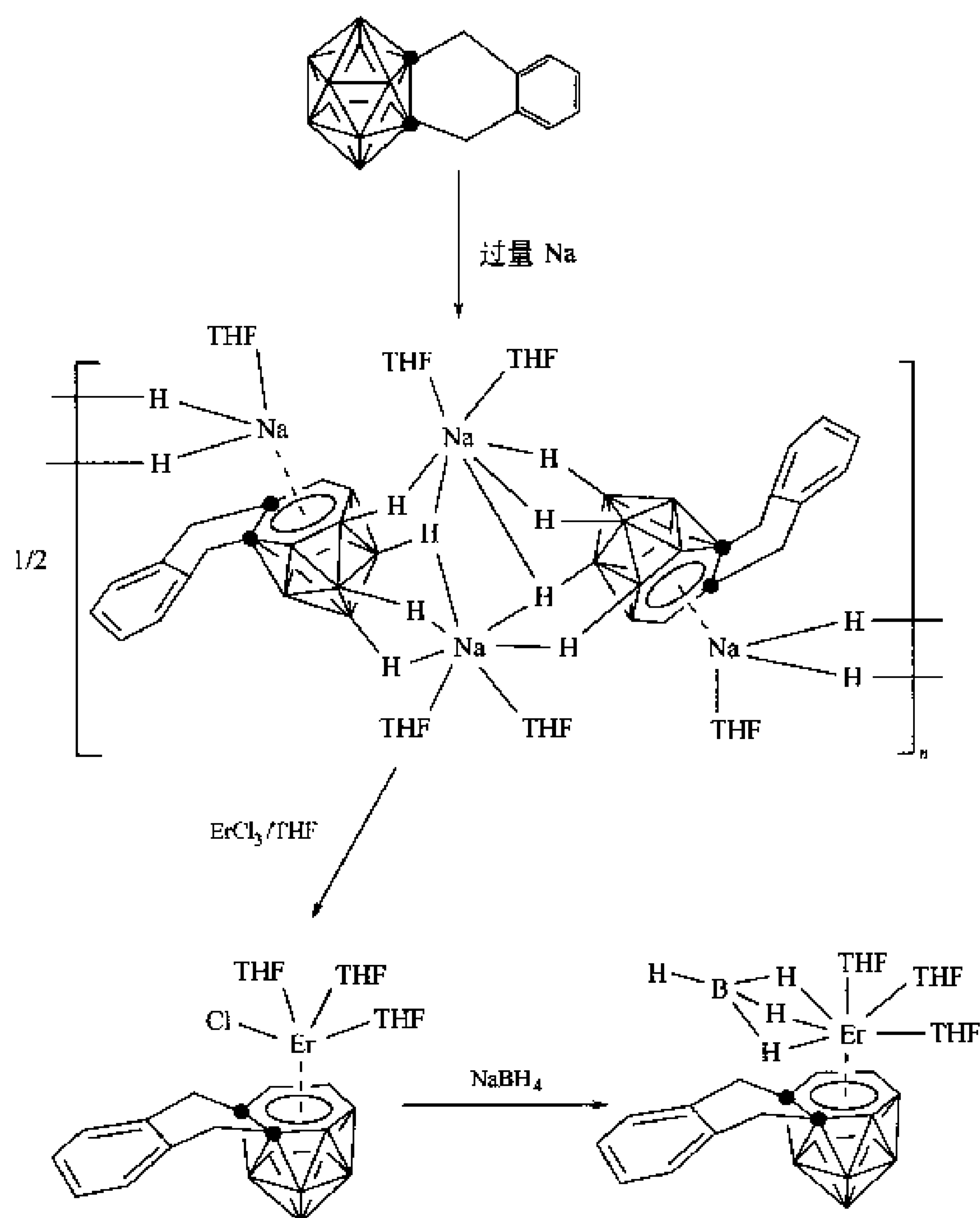
间体 [η^5：η^1：σ-$Me_2Si(C_9H_5CH_2CH_2G)(C_2B_{10}H_{10})$]$Sm^{II}$，接着发生分子内的电子转移，即 Sm^{2+} 传送电子给碳硼烷笼子，使得 Sm 与笼子碳原子之间的 Sm-C σ 键以及笼子中两个碳原子之间的 C-C 键发生断裂，接着两个碳硼烷笼子通过 C-C 键偶联在一起，形成了热力学稳定的巢式配体（*nido*-$RC_2B_{10}H_{10}$)$_2^{4-}$，此配体再与 Sm^{3+} 以 η^6 方式配位，从而得到了最终产物。

在上述的所有稀土金属碳硼烷的配合物中，作为配体的碳硼烷笼子都是通过对 *o*-$R_2C_2B_{10}H_{10}$进行双电子还原而得到的"碳原子相间"的 *nido*-$R_2C_2B_{10}H_{10}^{2-}$ 阴离子。最近，作者实验室又合成一种新的"碳原子相邻"的 *nido*-[μ-1,2-{*o*-$C_6H_4(CH_2)_2$}-1,2-$C_2B_{10}H_{10}$]$^{2-}$配体[40,41]。在 THF 溶液中，[{μ-1,2-[*o*-$C_6H_4(CH_2)_2$]-1,2-$C_2B_{10}H_{10}$}$_2Na_4(THF)_6$]$_n$ 与两倍摩尔量的 $LnCl_3$ 反应，分离得到了新的半夹心的镧系金属碳硼烷的氯化物 {[*o*-$C_6H_4(CH_2)_2$]$C_2B_{10}H_{10}$}$LnCl(THF)_3$（图式 6-28），其中 Er 的配合物的结构已被 X 射线单晶衍射所证实[42]。在晶体结构中，Er^{3+} 通过 C_2B_4 成键平面与"碳原子相邻"的 *nido*-$C_2B_{10}H_{10}$以 η^6 方式相连，同时还以 σ 键分别与一个末端氯原子和三个 THF 分子配位，形成变形的四方锥形结构。Er 与笼原子和 Er-Cl 间的平均距离分别为 0.2769(15)nm 和 0.2544(4)nm。该类化合物中的氯原子可以被其他官能团所取代，形成相应的衍生物。在 BH_4^- 的衍生物中，BH_4^- 以三齿配位形式和中心金属键合（图式 6-28），展示了一个具有代表性的例子[42]。

6.4.3　蛛网型（*arachno*-C_2B_{10}）体系

C_2B_{10}碳硼烷体系有三种存在形式，即封闭型（*closo*），鸟巢型（*nido*）和蛛网型（*arachno*）。前面已详细介绍了前两者稀土金属有机配合物化学。本节将着重阐述 *arachno* 体系。

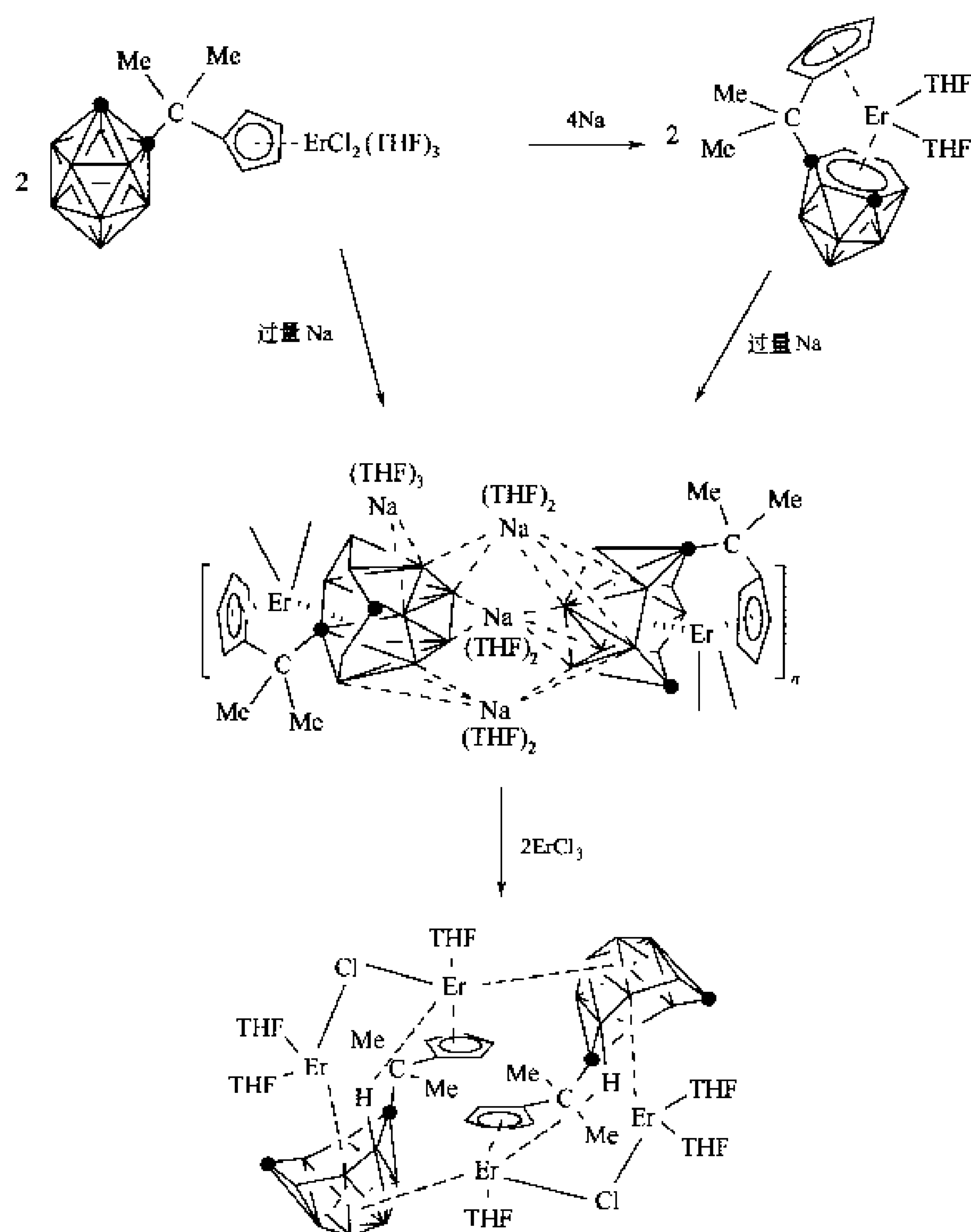
室温下，在 THF 溶液中，[η^5-$Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})$]$LnCl_2(THF)_3$ 或 [η^5：η^6-



图式 6-28　铒的碳硼烷配合物的合成

$Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})$]Ln$(THF)_2$ 与过量的金属钠作用，得到了相同的 13 顶点镧系金属碳硼烷配合物[{[η^5 : η^7-$Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})$]Ln}$_2${$Na_4(THF)_9$}]$_n$ (Ln＝Dy, Er)[24,37] (图式 6-29)。其聚合体的结构已被 X 射线单晶衍射所证实，在配位聚合物的不对称单元中含有两个组分相同的结构片断 [η^5 : η^7-$Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})$]$Er^{2-}$，它们通过几个两电子三中心 (2e-3c) 的 B-H-Na 键被三个钠原子连接在一起，然后这个不对称的结构单元再通过 B-H-Er 键彼此连接在一起，形成一个配位聚合链 (图 6-4)。配合物中的每个中心 Er^{3+} 分别与 *arachno*-$R_2C_2B_{10}H_{10}^{4-}$ 以 η^7 的方式和与环戊二烯基配体以 η^5 的方式相配位，同时又以 σ 键与相邻 *aracho*-$R_2C_2B_{10}H_{10}^{4-}$ 配体中的两个 B-H 键相连，构成一个变形的四面体构型。值得指出的是在 *arachno*-$R_2C_2B_{10}H_{10}^{4-}$ 配体中有一个船型的 C_2B_5 成键平面，其中 5 个硼原子处在同一平面上，两个碳原子处在高于平面 0.06nm 的位置，使得 Er-C 的平均距离要比 Er-B 的平均距离短 0.026nm，此化合物是第一个经 X 射线单晶衍射证明含有 *aracho*-C_2B_{10}配体的稀土金属碳硼烷配合物。

这些配合物中的 Na^+ 可被其他阳离子所取代。例如，[{[η^5 : η^7-$Me_2C(C_5H_4)$ $(C_2B_{10}H_{11})$]Ln}$_2${$Na_4(THF)_9$}]$_n$ 与 $ErCl_3$ 以 1 : 2 的比例在 THF 溶液中混合反应，可得到一个新的四核的金属碳硼烷配合物 [{η^5 : η^7-$Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})$} Er_2 (μ-Cl) $(THF)_3$]$_2$[37] (图式 6-29)。在这个反应体系中，新增加的 Er^{3+} 不仅取代了原来配合物中



图式 6-29 铒的碳硼烷配合物的合成

Na^+的位置，而且还与原配合物中已有的 Er^{3+}之间互相竞争配位的空间，形成了一种新型的结构形式，从而提供了一个合成异核金属碳硼烷配合物的新方法（图 6-5）。对此类配合物的结构研究表明，这是一个中心对称的四核金属碳硼烷簇合物，在此簇合物中含有两个通过两组 3 个二电子三中心的 B-H-Er 键相互联结在一起的结构单元 {[η^5 : η^7-$Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})$]$Er_2$($\mu$-Cl)(THF)$_3$}，其中的两个 Er(1) 原子分别与 *arachno*-$R_2C_2B_{10}H_{10}^{4-}$ 以 η^7 方式成键，同时以 σ 键分别与 THF 分子中的两个氧原子和一个氯桥原子相连，构成了一个变形的四面体构型。配合物中的另外两个 Er(2)原子则与环戊二烯基以 η^5 方式配位，同时分别与 THF 分子中的一个氧原子，[*arachno*-$R_2C_2B_{10}H_{10}$]$^{4-}$ 中的 B-H 键，一个双桥氯原子以及来自于相邻的 [*aracho*-$R_2C_2B_{10}H_{10}$]$^{4-}$ 配体中的三个 B-H 键以 σ 键相连，形成了一个变形的五角双锥的构型。环戊二烯基的五元环平面的质心和 H(9A) 构成了此锥体的对称轴，使其结构与 [{[η^5 : η^7-$Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})$] Ln}$_2${$Na_4(THF)_9$}]$_n$有着很大的差别。由于空间位阻的原因，使得 Er(1)-B(笼上) 间的距离 0.2655(7)nm 和 Er-B 原子之间的距离 0.2787(4)nm 均比 [{[η^5 : η^7-$Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})$]Ln}$_2${$Na_4(THF)_9$}]$_n$ 中相应的数值小。

对碳硼烷分子而言，η^7 是一种全新的成键方式。为了进一步了解 η^7- 碳硼烷配体与中心

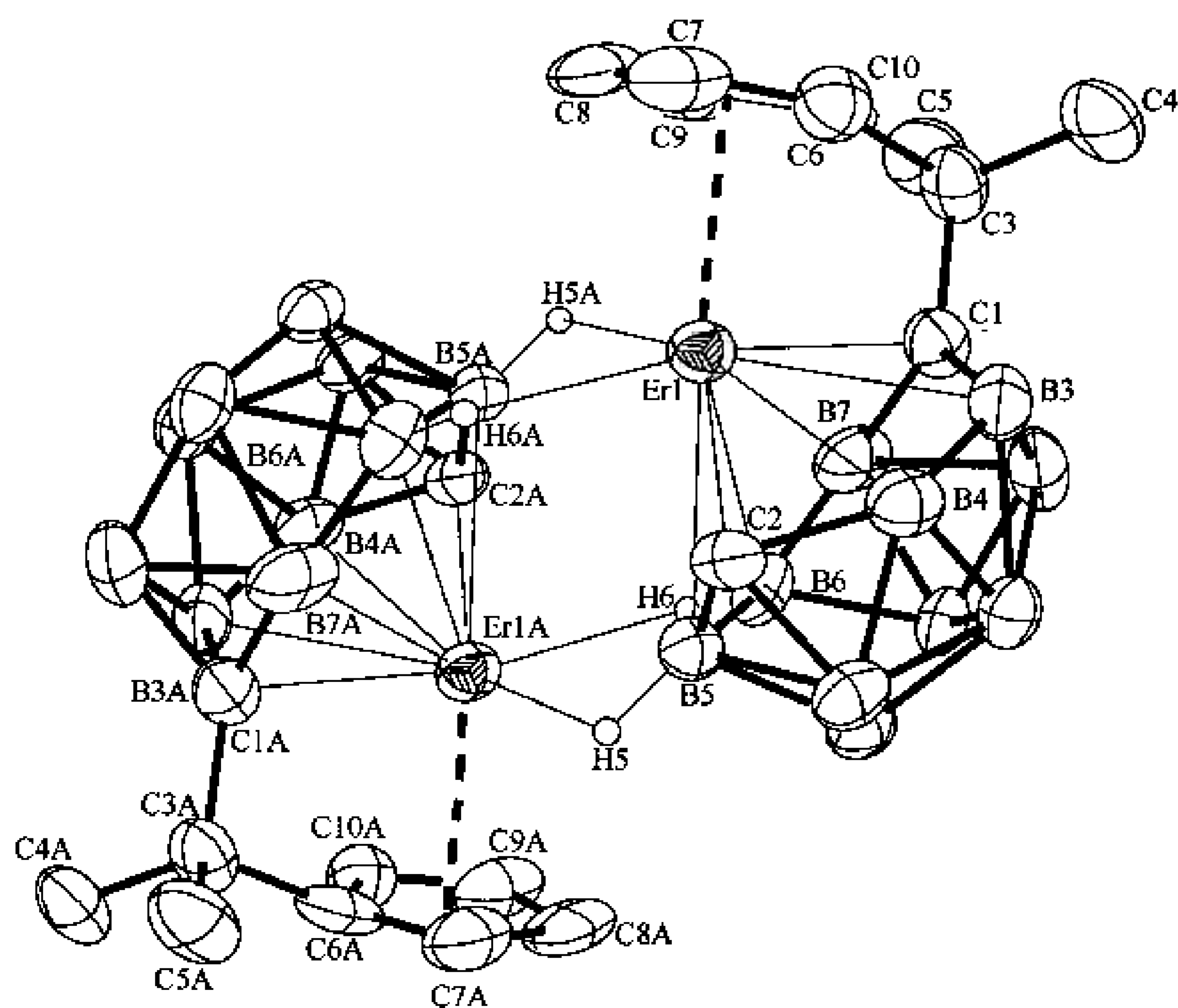


图 6-4　含有 *aracho*-C_2B_{10}配体的铒的碳硼烷配合物晶体结构

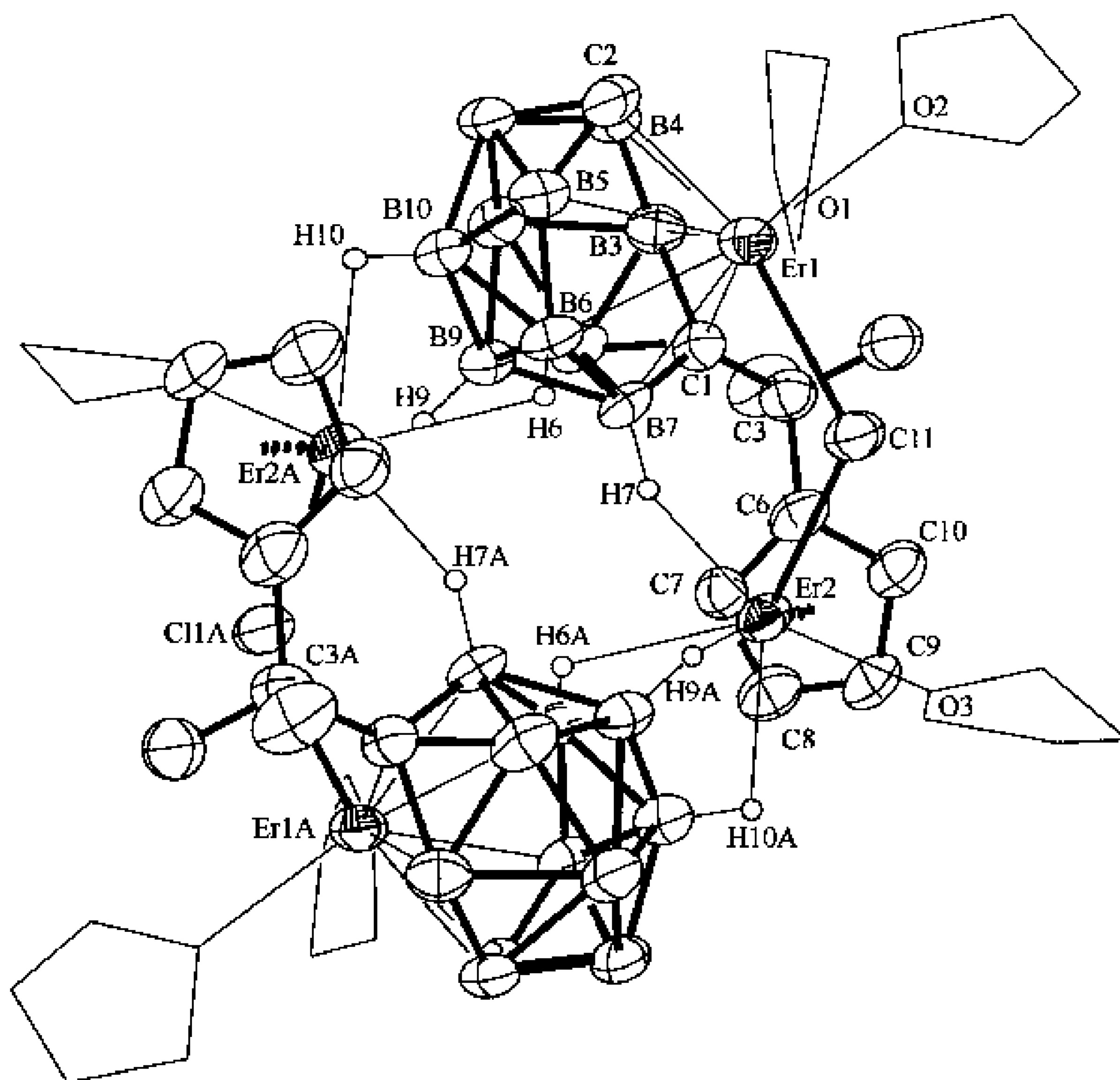
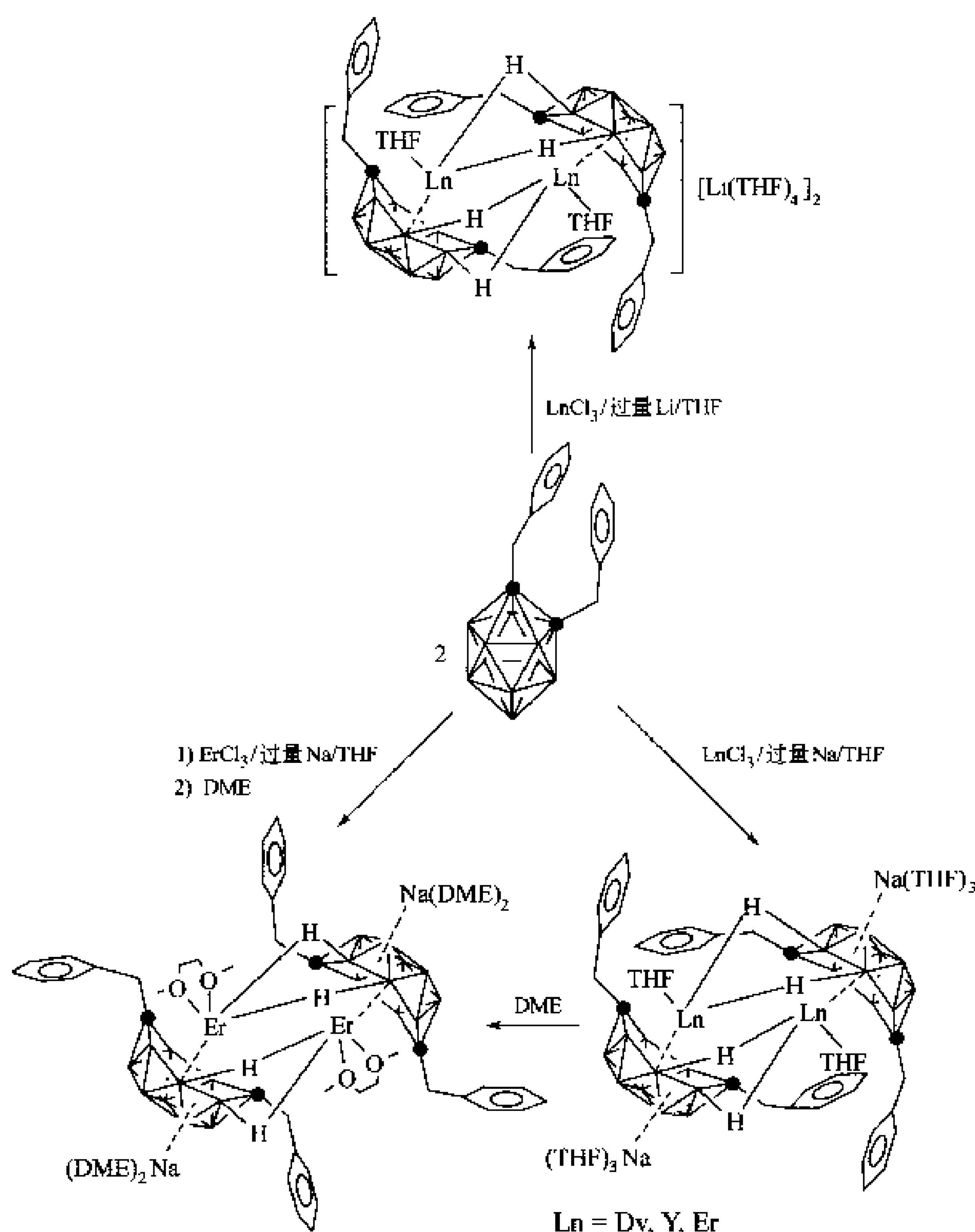


图 6-5　中心对称的四核金属碳硼烷簇合物

金属离子之间的键合本质，作者先后合成了一系列稀土金属碳硼烷配合物 $\{\eta^7$-$[(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]Ln(THF)\}_2\{Na(THF)_3\}_2$ (Ln＝Dy，Y，Er)。在 THF 溶液中，

$1,2\text{-}(C_6H_5CH_2)_2\text{-}1,2\text{-}C_2B_{10}H_{10}$与过量的金属钠反应，然后在保持过量钠存在的条件下，加入等摩尔量的$LnCl_3$，加热回流即可得到此类配合物[43]。在这些镧系金属碳硼烷配合物中，配位的THF分子可以被双齿的DME分子所取代。如配合物在DME溶液中重结晶，可得到配合物$\{\eta^7\text{-}[(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]Ln(DME)\}_2\{Na(DME)_2\}_2$。$1,2\text{-}(C_6H_5CH_2)_2\text{-}1,2\text{-}C_2B_{10}H_{10}$与过量锂反应后，在室温下加入两倍摩尔量的$LnCl_3$，可分离得到$[\eta^7\text{-}\{(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}\}Ln(THF)]_2[Li(THF)_4]_2$ (Ln＝Y,Er)(图式6-30)。由于$1,2\text{-}(C_6H_5CH_2)_2\text{-}1,2\text{-}C_2B_{10}H_{10}$不能直接被锂或钠还原生成[*arachno*-$(C_6H_5CH_2)_2\text{-}C_2B_{10}H_{10}]^{4-}$，因而可以推测在此反应过程中，可能是先生成13顶点的闭式-金属碳硼烷配合物$\{\eta^6\text{-}(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}\}MCl(THF)_x$，然后此中间体再继续从碱金属钠得到2个电子，从而形成最终的产物。



图式6-30 含η^7-碳硼烷配体的稀土配合物的合成

这些镧系金属碳硼烷配合物的结构均被X射线晶体衍射分析所证实，在THF或DME的配合物中，每个中心金属离子与[*arachno*-$(C_6H_5CH_2)_2\text{-}C_2B_{10}H_{10}]^{4-}$以$\eta^7$方式键合，同时以$\sigma$键分别与相邻[*arachno*-$(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]^{4-}$配体的2个B-H键、THF分子中的一个氧原子或DME分子中的两个氧原子相连。配合物中Ln^{3+}与苄基的最近距离

大于0.37nm，这说明 Ln^{3+} 与苄基之间不存在明显的相互作用。与 $[\{[\eta^5:\eta^7\text{-}Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]Ln\}_2\{Na_4(THF)_9\}]_n$ 中的碳硼烷配体一样[37]，$[arachno\text{-}(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]^{4-}$ 配体中也有一个船型的 C_2B_5 成键平面，其中五个B原子共平面，而两个C原子则高于此平面0.06nm，从而产生了三种配位数各异的笼原子：五-配位碳，六-配位硼及七-配位硼。在这些配合物中，所有的Ln-C(笼上)键长均短于相应的已知Ln-Cσ键键长（图6-6）。

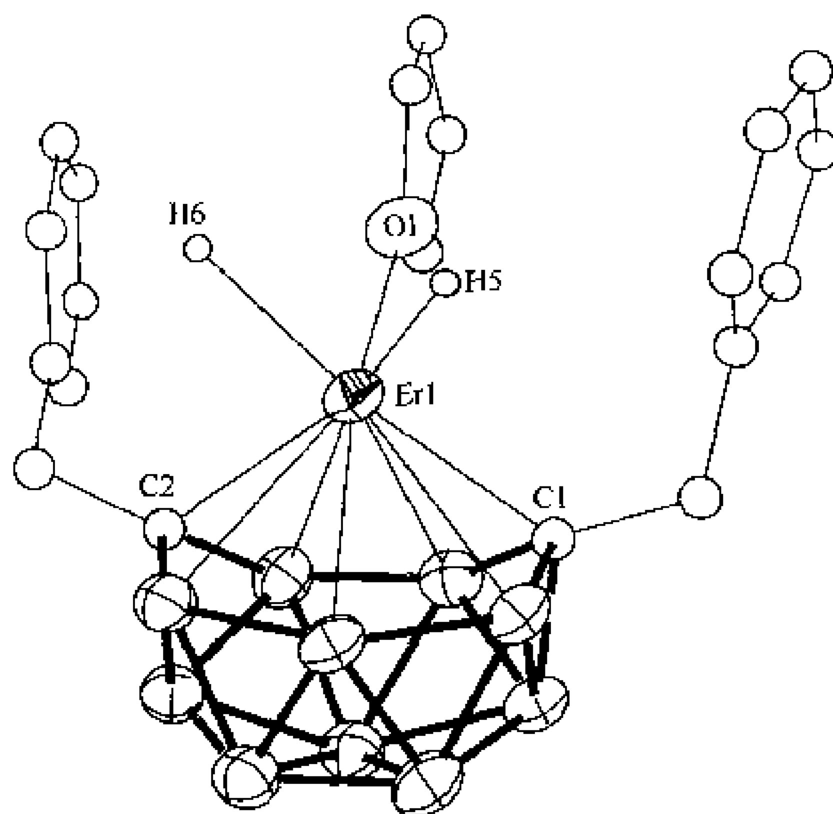


图6-6 含有 $[arachno\text{-}(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]^{4-}$ 配体的配合物的晶体结构

上述结果表明，这类配合物中，$[aracho\text{-}(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]^{4-}$ 碳硼烷笼原子的排列方式并不受笼上碳原子取代基和中心金属离子的影响。为了更清楚地了解中心金属离子和 *arachno*-碳硼烷配体之间的键合作用，作者根据晶体结构的参数对这类配合物进行了理论计算。结果表明，对相应的钇配合物而言，Y^{3+} 的5个空d轨道与配体 $[\eta^7\text{-}C_2B_{10}H_{12}]^{4-}$ 的5个对称性相同的分子轨道相叠合，生成5个新的成键分子轨道和5个新的反键分子轨道，其中5个成键轨道全被来自配体的5对电子所填满，形成相当稳定的键合形态（图6-7）。对 $[arachno\text{-}(C_6H_5CH_2)_2C_2B_{10}H_{10}]^{4-}$ 的键能分析结果表明，在 C_2B_5 成键平面中，碳原子上的电荷（平均−0.85）要比相应的同键合面上的硼原子的（平均−0.16）高得多，也就是说笼上碳原子可与中心金属之间形成较强的键，这恰好与实验资料完全吻合。在此理论计算的基础上，可以推测：①只有离子半径大小合适的 d^0/f^n 过渡金属才可与 $[arachno\text{-}R_2C_2B_{10}H_{10}]^{4-}$ 形成稳定的配合物；②由于f区过渡金属元素不遵循18电子规则，所以它们可以与 $[arachno\text{-}R_2C_2B_{10}H_{10}]^{4-}$ 配体形成全夹心的金属碳硼烷配合物。这些推测得到了下述实验的证实。

室温下，$YbCl_3$ 与等物质的量(mol)的 $[Me_2Si(C_{13}H_8)(C_2B_{10}H_{11})]Li(OEt_2)_2$ 及过量的金属钠在THF溶液中反应后，用等物质的量(mol)的 Me_3NHCl 进行处理，分离到一个全夹心的镧系金属碳硼烷配合物 $\{\{[\eta^7\text{-}Me_2Si(C_{13}H_8)(C_2B_{10}H_{11})]Yb^{III}\}_2Yb^{II}\}\{Na_8(THF)_{20}\}$[44]（图式6-31）。X射线单晶衍射研究表明，这是一个含有混合价态的中心对称的金属碳硼烷配合物。其中，Yb^{2+} 位于对称中心的位置，并通过两组4个B-H-Yb键将两个全夹心的金属碳硼烷配合物连接在一起，形成簇合物阴离子（图6-8）。其外围的阳离子

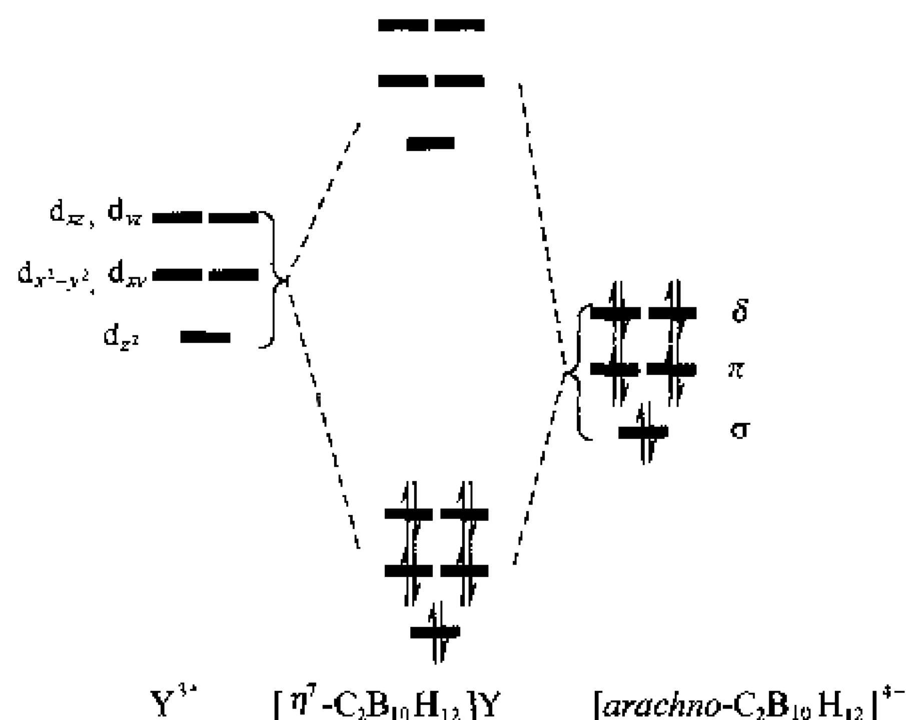
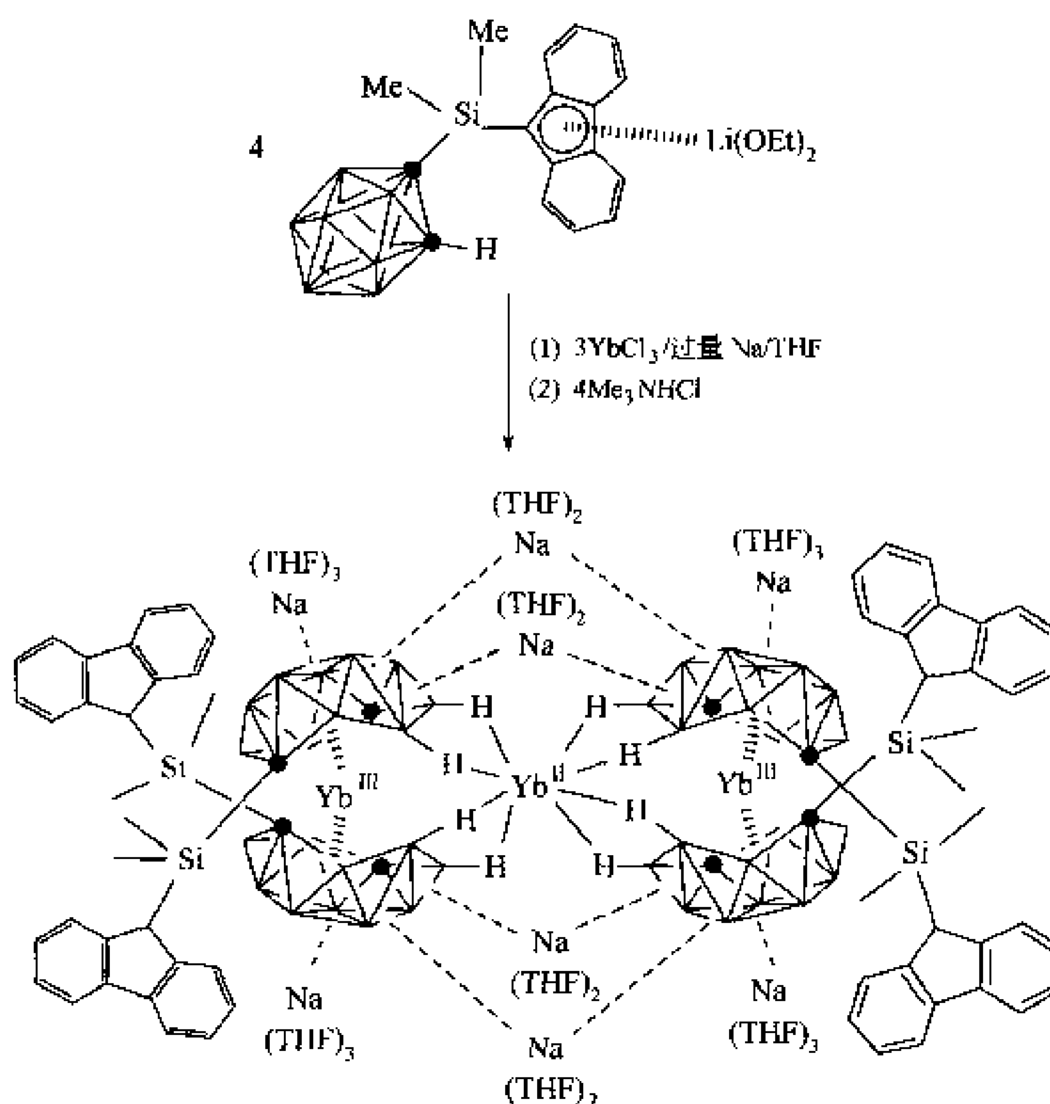


图 6-7 钇配合物的前线分子轨道示意图



图式 6-31 含有混合价态的中心对称的镱的碳硼烷配合物的合成

配合物 $Na(THF)_n^+$ 阻止了 Me_3NH^+ 对 Yb^{2+} 的进攻，从而稳定了十分少见的 $Yb^{II}(H\text{-}B)_8$ 结构单元。据文献报道，三价镱金属有机配合物易被金属钠还原生成二价镱的配合物，但配合物 $\{\{[\eta^7\text{-}Me_2Si(C_{13}H_8)(C_2B_{10}H_{11})]Yb^{III}\}_2Yb^{II}\}\{Na_8(THF)_{20}\}$ 是一个十分例外的例子。即使在过量金属钠存在下，处于夹心位的 Yb^{3+} 仍能维持原来的价态，这说明配体 *arachno*-$R_2C_2B_{10}H_{10}^{4-}$ 可稳定高氧化态的金属离子。在配合物中，每个 Yb^{3+} 以 η^7 方式与两个 *arachno*-碳硼烷配体配位，构成一个弯曲的全夹心结构。其中，质心-Yb-质心之间的夹角为 160.2°。Yb^{3+}-C（笼子）和 Yb^{3+}-B（笼子）间的平均距离分别为 0.2451(4)nm 和 0.2771(4)nm。

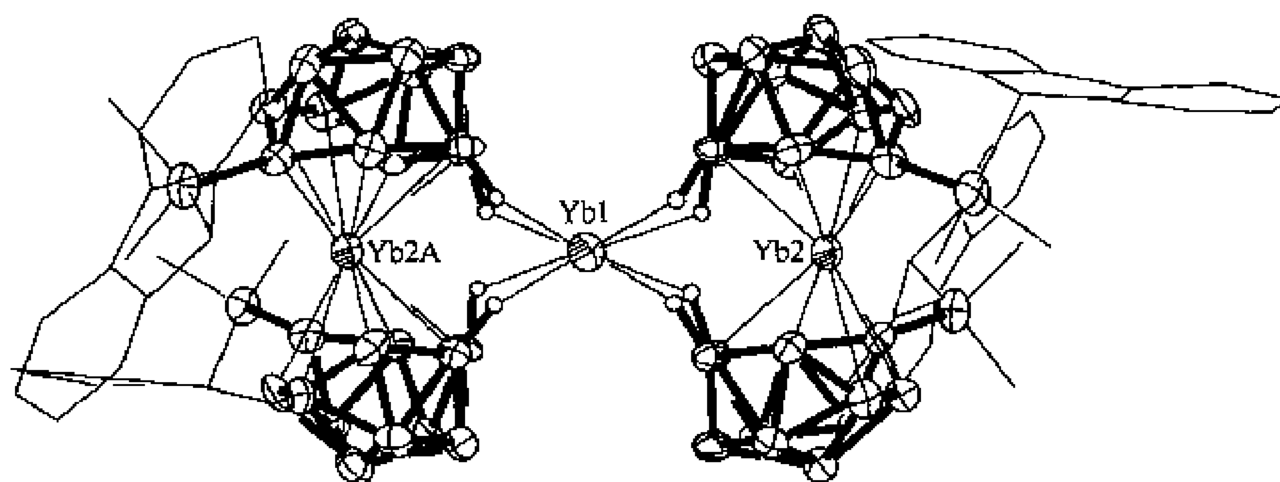


图 6-8　含有混合价态的中心对称的镱的碳硼烷配合物的晶体结构

6.5　结论与展望

稀土金属碳硼烷配合物化学在近 10 年内得到了很大的发展，这有赖于大量结构新颖的稀土金属碳硼烷配合物的合成和鉴定。稀土金属元素较大的离子半径以及碳硼烷笼子本身的特性，使得空间效应成为决定中心金属离子和碳硼烷配体之间成键方式的决定因素。

由于碳硼烷配体可以分别以 η^7、η^6、η^5 以及 σ 键与中心金属离子成键，因而和传统的稀土金属有机化学相比，稀土金属碳硼烷配合物化学要丰富和复杂得多。这类配合物对反应条件比较敏感，尤其是 C_2B_4 体系。少许条件改变，就可能得到结构完全不同的产物。

尽管现已合成了大量的稀土金属碳硼烷配合物，并对它们的结构进行了表征，但在这个领域里仍存在着许多挑战。例如，含 M-Cσ 键、M-Hσ 键的稀土金属碳硼烷配合物还未见文献报道，除 C_2B_4、C_2B_9 以及 C_2B_{10} 体系外，其余的稀土金属碳硼烷配合物化学有待开发。

到目前为止，此领域的研究主要集中于合成、结构的表征以及成键特点的研究，可以预计在将来较长的一段时间内，这些仍是研究的热点，而有关稀土金属碳硼烷配合物的化学性质及物理性质的研究很少，相信在寻找到合适的合成含有 M-Cσ 键的稀土金属碳硼烷配合物的方法之后，这一方面的研究也必将引起化学家的极大关注。稀土金属碳硼烷配合物也有望在电子、纳米材料、催化、聚合以及高能燃料助剂等方面得到应用。

致谢　我们感谢香港特别行政区研究资助局多年来对本课题的资助。

参 考 文 献

1　Hawthorne M F, Young D C, Wegner P A. J Am Chem Soc, 1965, 87: 1818

2　(a) Grimes R N, Abel E W, Stone F G A, Wilkinson G. Eds. *Comprehensive Organometallic Chemistry* Ⅱ. Vol 1, Chapter 9. Oxford, U K: Pergamon Press, 1995; (b) Grimes R N. Coord Chem Rev, 2000, 200/202: 773

3　(a) Saxena A K, Hosmane N S. Chem Rev, 1993, 93: 1081; (b) Saxena A K, Maguire J A, Hosmane N S. Chem Rev, 1997, 97: 242; (c) Xie Z. Coord Chem Rev, 2002, 231: 23; (d) Xie Z. Acc Chem Res, 2003, 36: 1

4　Oki A R, Zhang H, Hosmane N S. Angew Chem Int Ed Engl, 1992, 31: 432

5　Zhang H, Oki A R, Wang Y, Maguire J A, Hosmane N S. Acta Crystallogr, 1995, C51: 635

6　Hosmane N S, Wang Y, Oki A R, Zhang H, Maguire J A. Organometallics, 1996, 15: 626

7　Hosmane N S, Oki A R, Zhang H. Inorg Chem Commun, 1998, 1: 101

8　Hosmane N S, Wang Y, Zhang H, Maguire J A, McInnis M, Gray T G, Collins J D. Organometallics, 1996, 15: 1006

9 Hosmane N S, Wang Y, Zhang H, Oki A R, Maguire J A, Waldhor E, Kain W, Binder H, Kremer R K. Organometallics, 1995, 14: 1101

10 Zhang H, Wang Y, Maguire J A, Hosmane N S. Acta Crystallogr, 1996, C52: 8

11 Hosmane N S, Li S, Zheng C, Maguire J A. Inorg Chem Commun, 2001, 4: 104

12 (a) Hosmane N S, Zhu D, Zhang H, Oki A R, Maguire J A. Organometallics, 1998, 17: 3196; (b) Oki A R, Zhang H, Hosmane N S. Organometallics, 1991, 10: 3964

13 Manning M J, Knobler C B, Hawthorne M F. J Am Chem Soc, 1988, 110: 4458

14 Manning M J, Knobler C B, Khattar R, Hawthorne M F. Inorg Chem, 1991, 30: 2009

15 (a) Schumann H, Meese-Marktscheffel J A, Esser L. Chem Rev, 1995, 95: 865; (b) Edelmann T. In: Comprehensive Organometallic Chemistry Ⅱ. Abel E W, Stone F G A, Wilkinson G, Eds. Oxford, U K: Pergamon Press, 1995, 4: 11

16 Evans W J. Coord. Chem Rev, 2000, 206: 263

17 Xie Z, Liu Z, Chiu K y, Xue F, Mak T C W. Organometallics, 1997, 16: 2460

18 Chiu K-y. M Phil Thesis. The Chinese University of Hong Kong. Hong Kong, China: 1997

19 (a) Scholz J, Scholz A, Weimann R, Janiak C, Schumann H. Angew Chem Int Ed Engl, 1994, 33: 1171; (b) Heeres H J, Meetsma A, Teuben J H. Angew Chem Int Ed Engl, 1990, 29: 420; (c) Gagne M R, Stern C L, Marks T J. J Am Chem Soc, 1992, 114: 275

20 Chiu K-y, Zhang Z, Mak T C W, Xie Z. J Organomet Chem, 2000, 107: 614

21 Bazan G C, Schaefer W P, Bercaw J E. Organometallics, 1993, 12: 2126

22 Xie Z, Liu Z, Yang Q, Mak T C W. Organometallics, 1999, 18: 3603

23 Xie Z, Wang S, Zhou Z, Mak T C W. Organometallics, 1999, 18: 1641

24 Chiu K y, Yang Q, Mak T C W, Xie Z. Organometallics, 2000, 19: 1391

25 Wang S, Yang Q, Mak T C W, Xie Z. Organometallics, 1999, 18: 4478

26 Wang S, Yang Q, Mak T C W, Xie Z. Organometallics, 1999, 18: 334

27 Zi G, Yang Q, Mak T C W, Xie Z. Organometallics, 2001, 20: 2359

28 Zi G, Li H W, Xie Z. Organometallics, 2001, 21: 1136

29 Khattar R, Knobler C B, Johnson S E, Hawthorne M F. Inorg Chem, 1991, 30: 1970

30 Khattar R, Manning M J, Knobler C B, Johnson S E, Hawthorne M F. Inorg Chem, 1992, 31: 268

31 Chui K, Li H W, Xie Z. Organometallics, 2000, 19: 5447

32 Xie Z, Wang S, Zhou Z, Xue F, Mak T C W. Organometallics, 1998, 17: 489

33 Xie Z, Wang S, Zhou Z, Mak T C W. Organometallics, 1999, 18: 1641

34 Xie Z, Wang S, Zhou Z, Mak T C W. Organometallics, 1998, 17: 1907

35 Xie Z, Wang S, Yang Q, Mak T C W. Organometallics, 1999, 18: 2420

36 Hong E, Kim Y, Do Y. Organometallics, 1998, 17: 2933

37 Xie Z, Chui K, Yang Q, Mak T C W. Organometallics, 1999, 18: 3947

38 Wang S, Xie Z. unpublished results

39 Wang S, Li H W, Xie Z. Organometallics, 2001, 20: 3624

40 Zi G, Li H W, Xie Z. Organometallics, 2001, 20: 3836

41 Zi G, Li H W, Xie Z. Chem Commun, 2001: 1110

42 Zi G, Li H W, Xie Z. Organometallics, 2002, 21: 3464

43 Chui K, Yang Q, Mak T C W, Lam W H, Lin Z, Xie Z. J Am Chem Soc, 2000, 122: 5758

44 Wang S, Li H W, Xie Z. Organometallics, 2001, 20: 3842

第7章 稀土金属有机配合物的插入反应

7.1 引言

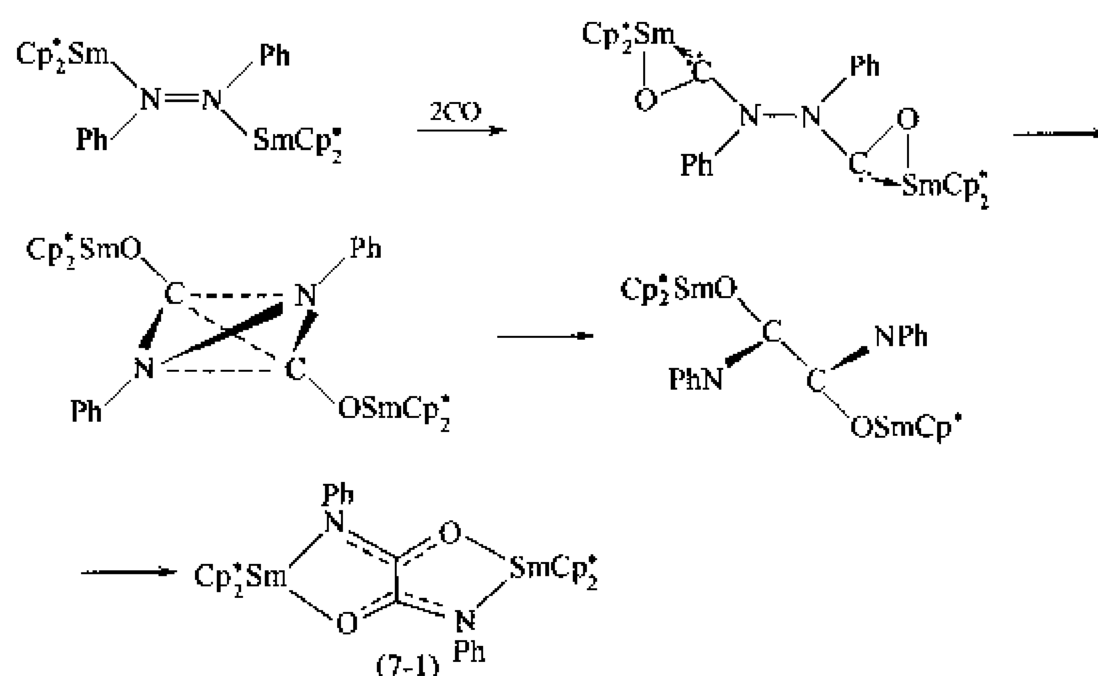
小分子和有机官能团插入金属-配体键反应是许多金属促进的官能团化反应的一个基本步骤。稀土金属离子正电性高、半径大、相对受限的/固定的可调辅助配体作用以及易于通过四中心 σ 键复分解过程而不是经过常见的双电子氧化加成/还原消除过程发生反应的性质特点，使得由其形成的金属配合物具有许多独特的反应性质和催化性质[1~7]。例如，由于没有轨道禁阻限制，一些原本轨道对称理论不允许的反应在稀土金属中心上却变得能发生。此外，在催化循环反应中，还可以省去一些在 d 区过渡金属配合物中所必须经过的有利于轨道作用的中间体步骤，从而更有利于加快反应速度。总而言之，大量研究结果表明，稀土金属有机配合物可以为某些化学反应提供一个最佳的几何环境。因此，在过去的 20 年间，稀土金属有机插入反应及其在有机合成和催化中的应用引起了人们浓厚的研究兴趣，并取得了巨大进展。人们已清楚地认识到稀土金属有机化合物拥有一些不同于主族金属和 d 区过渡金属的特征反应化学，研究稀土金属有机插入反应不仅可以更深入了解稀土金属有机化合物的结构与性质关系，合成一些用普通方法不能得到的结构新颖、性质独特的新稀土金属有机化合物，建立新的稀土金属有机化合物合成方法学；而且还有助于揭示稀土金属有机催化反应机理，发展一些高效高选择性的新有机合成方法，加快推进稀土金属有机化合物在有机合成中的应用。近年来，在国家自然科学基金资助下，在稀土金属有机插入反应方面开展了一些研究，取得了若干有趣的、有潜在应用价值的新成果。

7.2 二甲基硅酮插入稀土金属-氮键反应

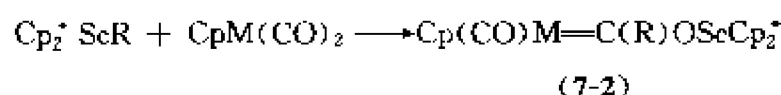
7.2.1 Ln-N 键插入反应研究现状

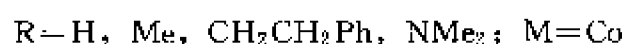
第一例稀土金属有机化合物的 Ln-N 键插入反应是 Evans 等人在研究 $[Cp_2^*Sm]_2(N_2Ph_2)$ 和 CO 反应时，于 1986 年偶然发现的。在该反应中，借助二价钐离子对 CO 的还原作用，两个 CO 分子被成功地插入到配位偶氮苯分子中的N═N 双键，形成偶联插入产物 $[Cp_2^*Sm]_2[\mu,\eta^4\text{-}(PhN)OCCO(NPh)]$ (**7-1**)，代表了一种不寻常的 CO 插入 Sm-N 键反应（图式 7-1）[8~10]。通过类似的 Sm-N 键转化反应，CO 还能分别插入配合物 $[Cp_2^*Sm]_2[PhNN(C_6H_4NMe_2\text{-}4)]$ 和 $[Cp_2^*Sm]_2[N_2(C_6H_4Me\text{-}3)_2]$ 中的 N ═ N 双键[10]。

进一步研究结果显示，稀土金属氨基化合物除了能活化游离的 CO 分子外，还可活化某些金属有机化合物中的羰基。如 $Cp_2^*ScNMe_2$ 和 $CpCo(CO)_2$ 反应，形成羰基插入产物 $Cp(CO)Co{=}C(NMe_2)OScCp_2^*$ (**7-2**)(图式 7-2) [11]。



图式 7-1 CO 插入 Sm-N 键的反应

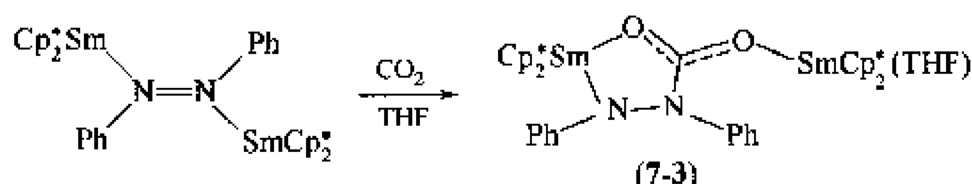






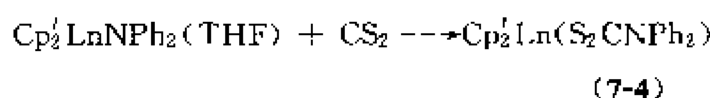
图式 7-2 $Cp_2^*ScNMe_2$ 和 $CpCo(CO)_2$ 的反应

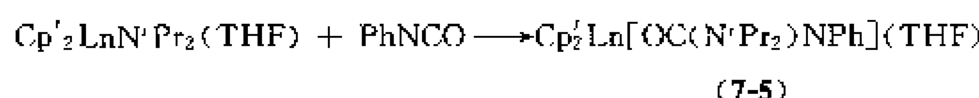
受这些有趣的 CO 插入 Ln-N 键反应的启发，化学家们还研究了稀土金属有机化合物对 CO_2 分子的活化作用。结果显示，与上述 CO 插入反应不同，$[Cp_2^*Sm]_2(N_2Ph_2)$ 和过量的 CO_2 反应，形成非对称的单插入产物 $Cp_2^*Sm[\mu\text{-}\eta^2:\eta^1\text{-}PhNN(CO_2)Ph]SmCp_2^*(THF)$ (**7-3**)（图式 7-3）[12]。

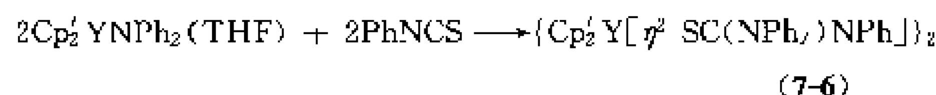


图式 7-3 $[Cp_2^*Sm]_2(N_2Ph_2)$ 和过量的 CO_2 的反应

最近，沈琪等人还发现，CS_2、PhNCO 和 PhNCS 也能像等电子的 CO_2 一样单插入 Ln-N 键，分别形成插入产物 $Cp'_2Ln(S_2CNPh_2)$ [Ln = Y (**7-4a**), Yb (**7-4b**)][13]、$Cp'_2Ln[OC(N^iPr_2)NPh](THF)$ [Ln=Y(**7-5a**), Er(**7-5b**), Yb(**7-5c**)][14]和$[Cp'_2Y(\eta^2\text{-}SC(NPh_2)NPh)]$(**7-6**)[13]（图式 7-4）。



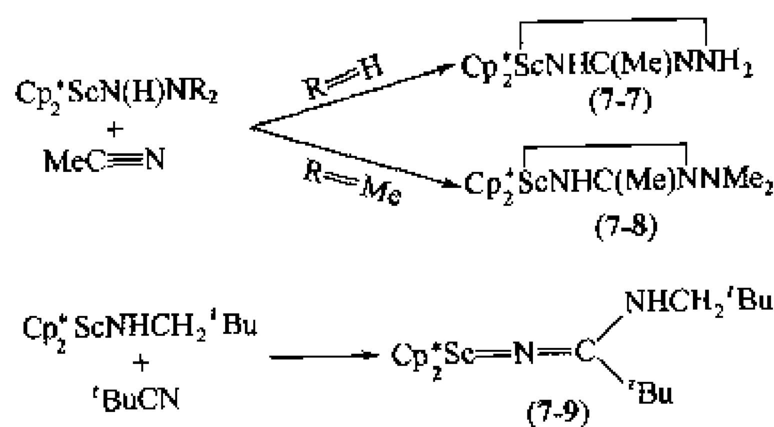




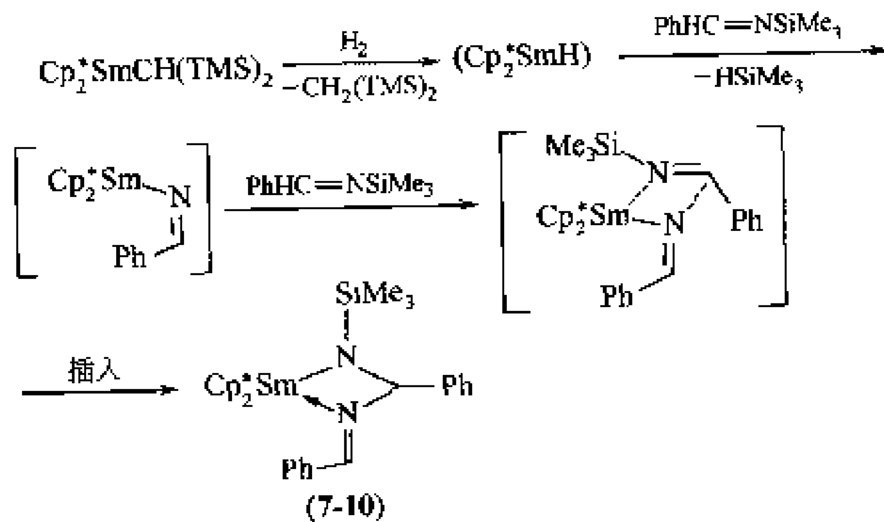
图式 7-4 CS_2、PhNCO 和 PhNCS 的插入反应

非常有趣的是，在氰基插入 Ln-N 键反应中，还会伴随有 1,3-H 迁移的配体异构化反应发生（图式 7-5）[15,16]。另外，在 $Cp_2^*SmCH(TMS)_2$ 与PhCH=N(TMS)和 H_2 的反应中，

Marks 发现亚胺也能插入 Sm-N 键（图式 7-6）[17]。



图式 7-5　1,3-H 迁移的配体异构化反应

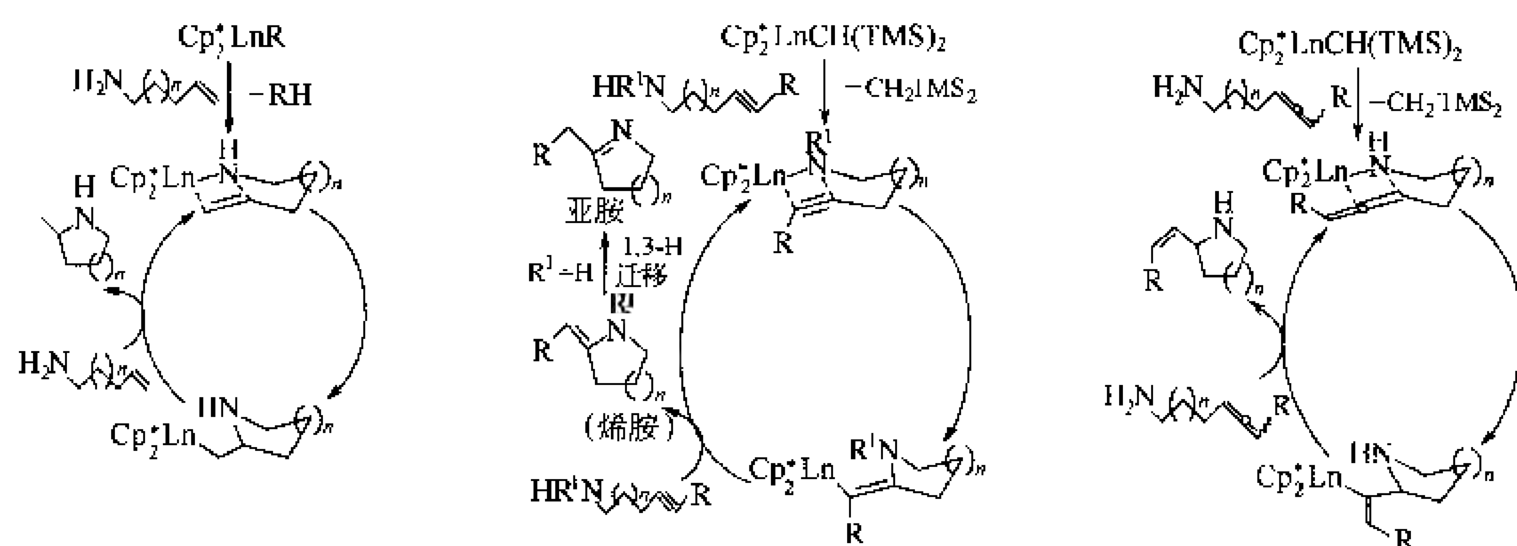


图式 7-6　亚胺插入 Sm-N 键的反应

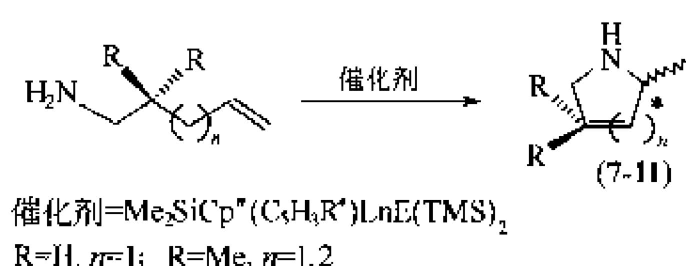
7.2.2　基于 Ln-N 键插入反应原理的催化反应

特别值得指出的是，利用不饱和 C═C/C≡C 官能团插入 Ln-N 键反应原理，Marks 和 Molender 课题组还设计出了许多合成有机氮杂环化合物的新催化反应体系[18~23]。例如，大量研究结果显示，化合物 Cp_2^*LnR [$R=H, CH(TMS)_2$, η^3-C_3H_5, $N(TMS)_2$; Ln=La, Nd, Sm, Y, Lu]、$R_2SiCpCp''LnCH(TMS)_2$ (Ln=Y, Lu)、$R_2SiCp''_2LnCH(TMS)_2$ (Ln=Nd, Sm, Y)、$(EBI)YbN(TMS)_2$ (EBI=乙烯双（η^5-茚基））和 $Cp_2^*Sm(THF)_n$ ($n=0$ 或 2) 等都是胺(氨)基烯烃进行分子内胺氢化/环化反应的优良催化剂（图式 7-7）[22~25]。这类催化反应的一般机理是氨基烯烃(氨基炔烃、氨基联烯烃)先快速质解前催化剂或对前催化剂进行单电子氧化加成，生成相应的稀土金属氨基配合物中间体；接着这个活性中间产物再进行不可逆的分子内C═C/ C≡C 插入 Ln-N 键反应，发生关环；最后，关环反应中形成的 Ln-C 键又被另一个不饱和胺分子快速质解断裂，释放出所得到的有机氮杂环化合物。由于在这些催化环化反应中决定速度的步骤是不饱和碳-碳键官能团插入 Ln-N 键反应，该过程受立体因素影响较大，因此，较大的中心稀土金属离子半径、较小的空间位阻和更开阔的配位环境将有利于提高反应速率[23]。如更张开的硅基桥联茂基氨基稀土金属配合物 $[Me_2SiCp''N^tBu]LnE(TMS)_2$ (Ln=Sm, Nd, Yb, Lu; E=CH, N) 较对应的 $Cp_2^*LnE(TMS)_2$ 催化胺氢化活性高[26]。

当所用的前催化剂含有手性中心时，还可以得到具有手性的有机产物。如具有手性的前催化剂 $[Me_2SiCp(C_5H_3R')]LnE(TMS)_2$ [R'=(+)-新薄荷基，(−)-薄荷基，(−)-苯基薄荷基；Ln=La, Nd, Sm, Y, Lu; E=N, CH] 可以选择性地催化烯烃进行分子内胺氢化/环化反应，得到具有手性的吡喃和哌啶（图式 7-8）[27,28]。

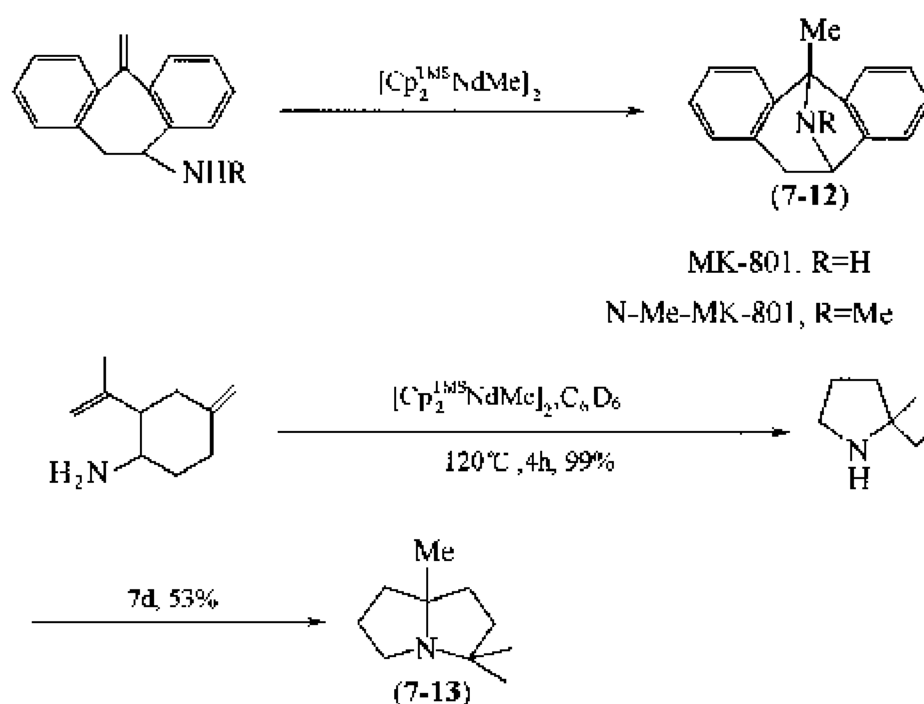


图式 7-7　分子内胺氢化/环化反应



图式 7-8　手性催化剂催化烯烃进行分子内胺氢化/环化反应

如果催化剂的位阻较小，不仅可以催化位阻大的 1,1-双取代烯胺和环外双键烯烃的胺氢化/环化反应，而且还可以催化多烯基胺进行多重烯烃插入反应，产生稠杂环和桥联杂环化合物（图式 7-9)。但是，环内双键烯烃不发生这类环化反应。

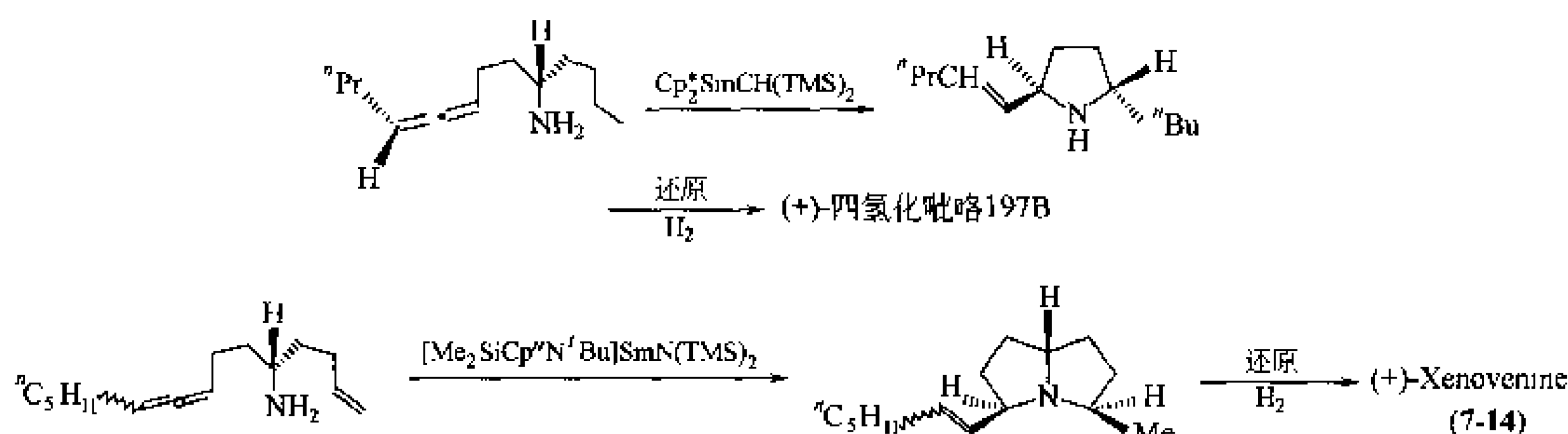


图式 7-9　多烯胺的多重烯烃插入反应产生稠杂环和桥联杂环化合物

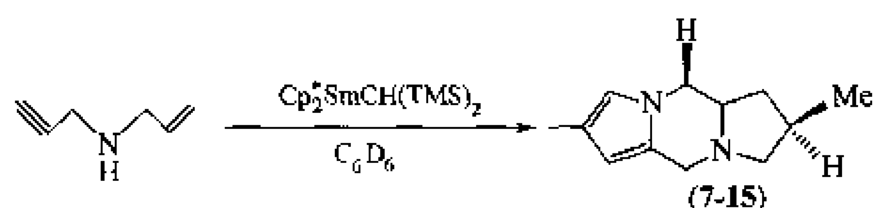
利用氨基炔烃环化反应速度比同条件下对应氨基烯烃快的特点，还可以用稀土金属有机化合物选择性催化混合不饱和取代基胺（如烯烃基炔烃基胺和联烯烃基炔烃基胺等）进行分子内胺氢化/双环化反应（图式 7-10）[21,26,29-31]。此外，Marks 等人还发现，如果环张力太大，则分子内胺氢化/环化反应可以转变为分子间胺氢化/环化反应（图式 7-11）[31]。

7.2.3　Me_2SiO 插入 Ln-N 键反应

Me_2SiO 单体不稳定，通常以多聚体形式存在。由于在这些多聚体中缺乏Si═O 不饱和双键，以致长期以来人们一直认为二甲基硅酮不宜选择作为金属有机插入试剂。最近，在研

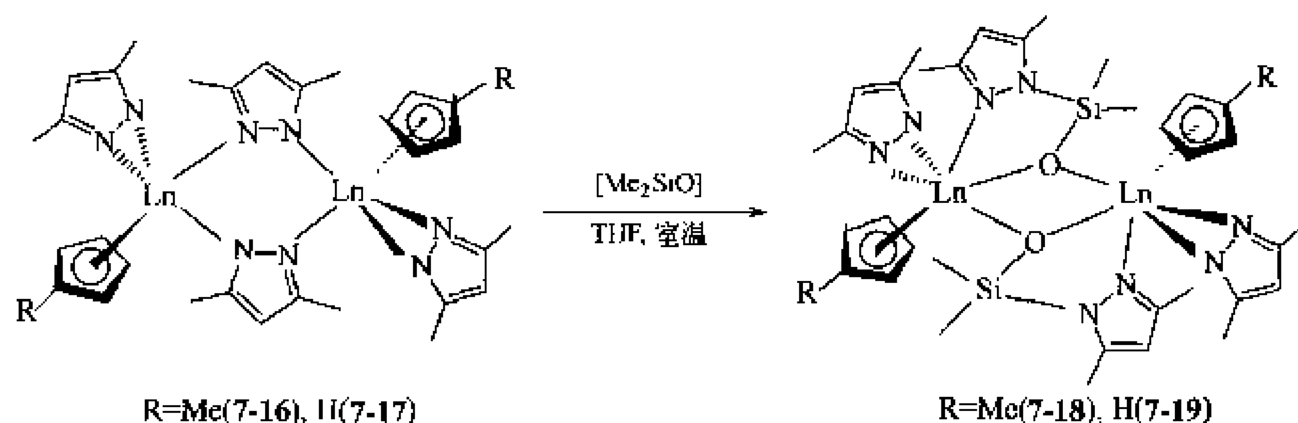


图式 7-10 混合不饱和取代基胺进行分子内胺氢化/双环化反应



图式 7-11 分子间胺氢化/环化反应

究茂基稀土金属化合物和 3,5-二甲基吡唑反应时，偶然发现双吡唑基稀土金属有机化合物 [$(C_5H_4Me)Yb(PzMe_2)_2$]$_2$ (**7-16a**) 会和真空硅脂反应，生成二甲基硅酮单插入 Yb-N 键产物 [$(C_5H_4Me)Yb(\eta^2$-$PzMe_2)(\mu$-$\eta^1:\eta^2$-$OSiMe_2PzMe_2)$]$_2$ (**7-18a**)[32]。进一步研究结果显示，高真空硅脂也能和其他稀土金属吡唑基化合物，如 [$(C_5H_4Me)Ln(PzMe_2)_2$]$_2$ [Ln=Dy(**7-16c**)，Tb(**7-16d**)，Gd(**7-16e**)，Sm(**7-16f**)，Nd(**7-16g**)，Y(**7-16h**)] 和 [$(C_5H_5)Ln(PzMe_2)_2$]$_2$ [Ln=Ho(**7-17a**)，Dy(**7-17b**)] 反应，分别生成 Me_2SiO 插入产物 (**7-18c**)～(**7-18h**) 和 (**7-19**) (图式 7-12)[33~36]。这表明改变中心稀土金属离子和简单修饰茂环配体对反应结果没有明显影响，但是，试图向化合物 (**7-18**) 和 (**7-19**) 中的另一个稀土金属-吡唑基键插入新的 Me_2SiO 分子，没有成功。



图式 7-12 高真空硅脂与稀土金属吡唑基化合物的反应

此外，改变化合物的组成结构后，发现单吡唑基和三吡唑基稀土金属化合物，如 $Cp_2Er(\eta^2$-$PzMe_2)(THF)$(**7-20**)、$Cp_2Yb(\eta^2$-$PzMe_2)$-$(HPzMe_2)$(**7-21**)和[$Y(\eta^2$-$PzMe_2)_2(\mu$-$PzMe_2)(\mu$-$THF)$]$_2$ (**7-22**) 等都与真空硅脂不发生反应[33,35]。这表明二甲基硅酮仅能单插入一茂二吡唑基稀土金属化合物中的桥式 Ln-N(μ-$PzMe_2$)键，对于 Ln-N(η^2-$PzMe_2$)键则不发生反应。

试图用相同的方法将 Me_2SiO 插入二茂稀土金属三唑基配合物[$Cp_2Ln(\mu$-$\eta^1:\eta^2$-$Tp)$]$_4$ (**7-23**) (Ln=Yb, Er, Ho, Dy; Tp=1,2,4-三唑基)和四唑基配合物[$Cp_2Ln(\mu$-$\eta^1:\eta^2$-$Tz)$]$_2$

(**7-24**)（Ln＝Yb，Dy，Gd；Tz＝5-苯基四唑）中的 Ln-N 键，发现二者与真空硅脂不反应[97]。

另一方面，为了考察硅脂的性质对上述插入反应的影响，在相同实验条件下，还研究了纯的八甲基环四硅氧烷 $[Me_2SiO]_4$ 和 $[(C_5H_4Me)Er(PzMe_2)_2]_2$（**7-16b**）的反应，从中也成功地分离得到了对应的 Me_2SiO 插入产物 $[(C_5H_4Me)Er(\eta^2\text{-}PzMe_2)(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-}OSiMe_2PzMe_2)]_2$(**7-18b**)(晶体结构见图 7-1)[illegible]，这说明 $[Me_2SiO]_4$ 也能作为 Me_2SiO 插入试剂的前驱物。

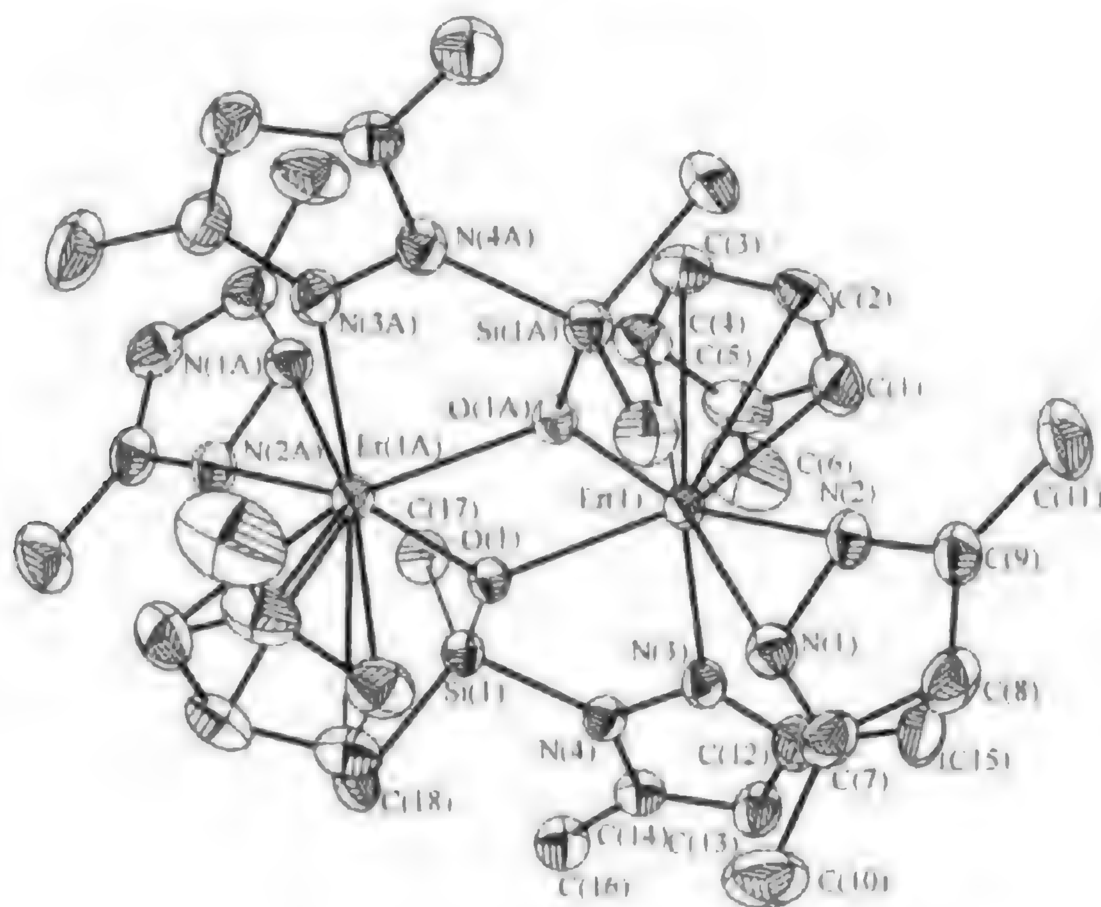


图 7-1　化合物(**7-18b**)的晶体结构

有关这些二甲基硅酮插入 Ln-N 键反应的机理尚不清楚，推测可能是高真空硅脂或环硅氧烷先被稀土金属有机化合物催化裂解成高反应活性的二甲基硅酮单体，然后经过一个四中心四电子的过渡态插入 Ln-N 键[43]。

插入产物(**7-18a**)、(**7-18b**)、(**7-18c**)、(**7-18d**)和(**7-19a**)得到了 X 射线单晶结构分析证明，图 7-1 和图 7-2 分别是两类插入产物的代表性晶体结构。从图 7-1 和图 7-2 可以看出，这些插入产物具有相似结构，固态时都以中心对称的二聚体形式存在，每个稀土金属离子分别与一个茂基、2 个桥氧原子、2 个螯合配位吡唑基氮原子及一个桥式配位吡唑基氮原子成键，形成一个畸变的八面体对称性。两个金属中心不是被常见的吡唑基桥连接在一起，而是通过氧桥连接在一起，Ln_2O_2 是共面的，Si 原子周围配体排列呈近似四面体对称性。

溶解在 THF 中的少量真空硅脂能与稀土金属有机氢化物发生反应，使 Si-O 键断裂，形成稀土金属有机硅氧化合物(**7-25**)(图式 7-13)，这曾有报道[illegible]。但是，对于真空硅脂被稀土



图式 7-13　稀土金属有机氢化物与真空硅脂的反应

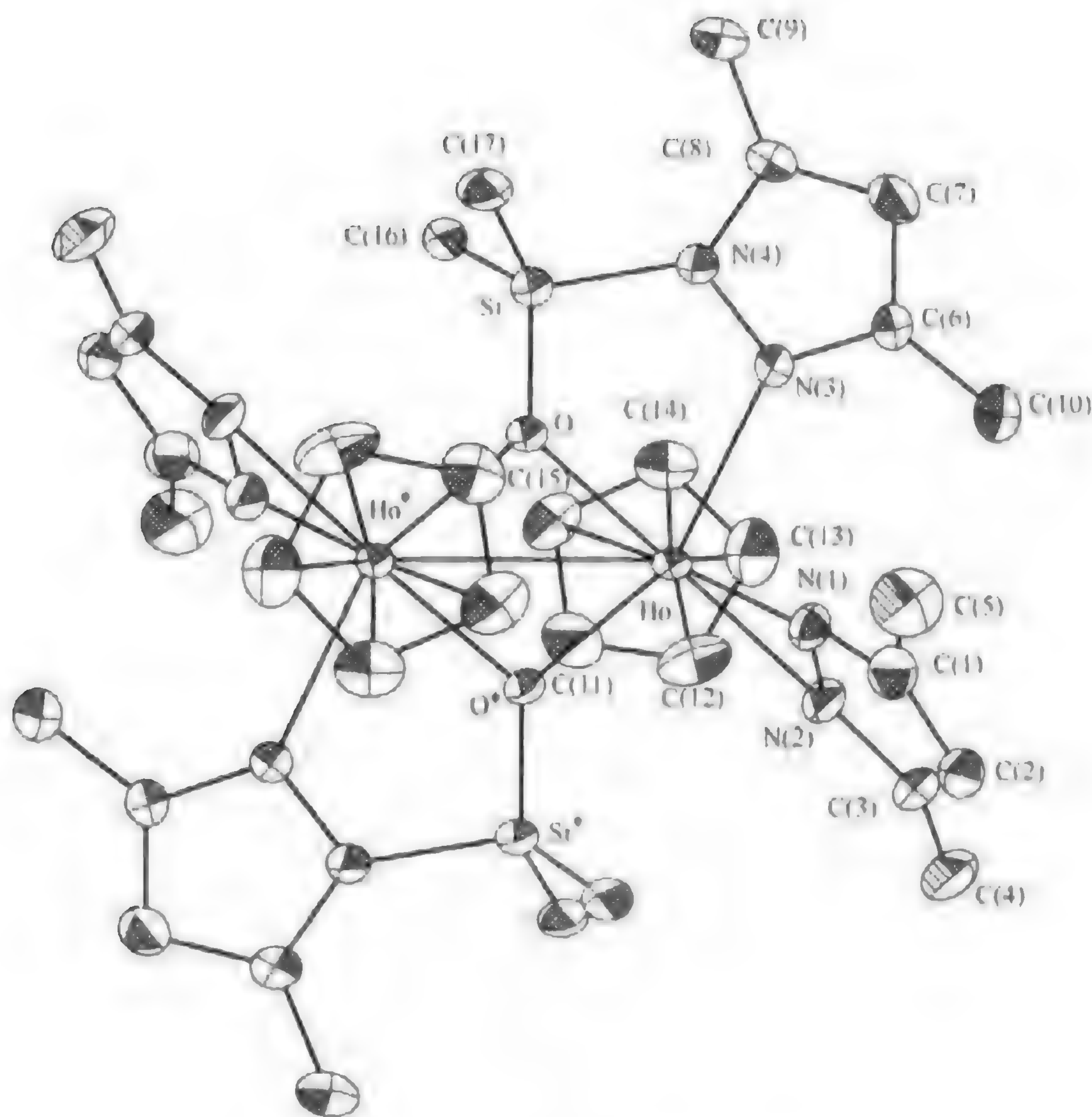
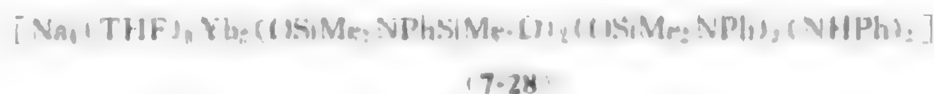


图 7-2 化合物(7-19a)的晶体结构

金属有机化合物催化裂解成高反应活性的二甲基硅酮单体及二甲基硅酮插入金属-配体键反应，这还是作者工作组第一个发现的。继作者的工作之后，Kraut 等人发现，$[Ln_2X_4(\mu\text{-}NHR)_2(THF)_4]$ [R = Ph(**7-26a**)，^tBu(**7-26b**)]与 $[Me_2SiO]_3$ 原位反应，分别生成单插入产物(**7-27**)和(**7-29**)，对于前者还伴随有少量双二甲基硅酮插入产物(**7-28**)生成（图式 7-14）[39]。



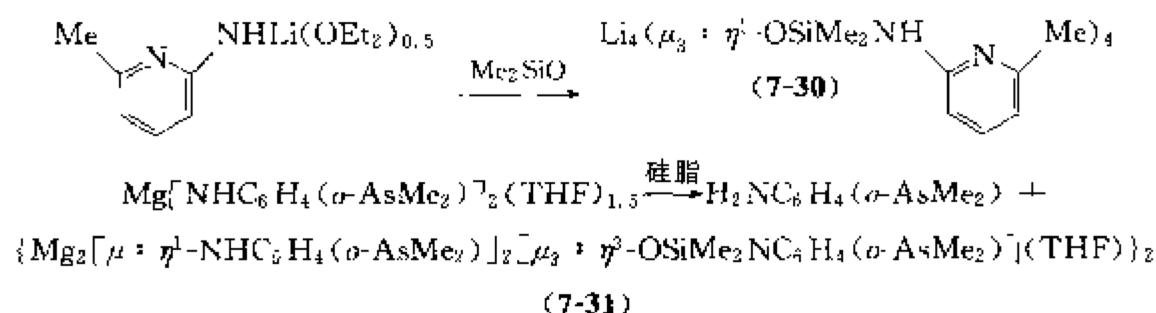






图式 7-14 $[Ln_2X_4(\mu\text{-}NHR)_2(THF)_4]$与$[Me_2SiO]_3$ 的反应

最近，Jones 和 Cole 课题组又分别发现 Me_2SiO 能单插入 Li-N 键和 Mg-N 键（图式 7-15）[40,41]。



图式 7-15 Me_2SiO 单插入 Li-N 键和 Mg-N 键

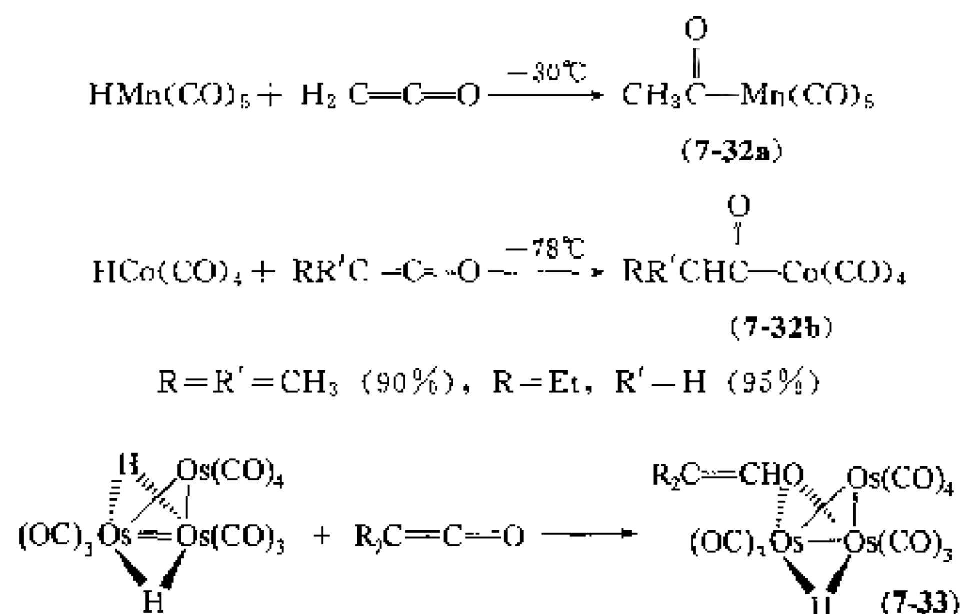
7.3 烯酮插入稀土金属-配体键反应

7.3.1 烯酮与金属有机化合物反应的研究现状

与 CO_2、异氰酸酯、异硫氰酸酯等累积双键分子相似，烯酮也具有丰富的反应化学，是一种优良的增长碳链的建筑块[42]。尽管很早就发现烯酮与金属间有多种作用方式，可以发生一些有趣的反应，但由于烯酮化合物的合成难度大，在室温下又容易发生二聚和分解，目前有关烯酮的金属有机化学研究还非常肤浅，主要限于 d 区过渡金属和主族金属有机化学中。概括起来，已知的烯酮与金属有机化合物的反应主要有以下几类。

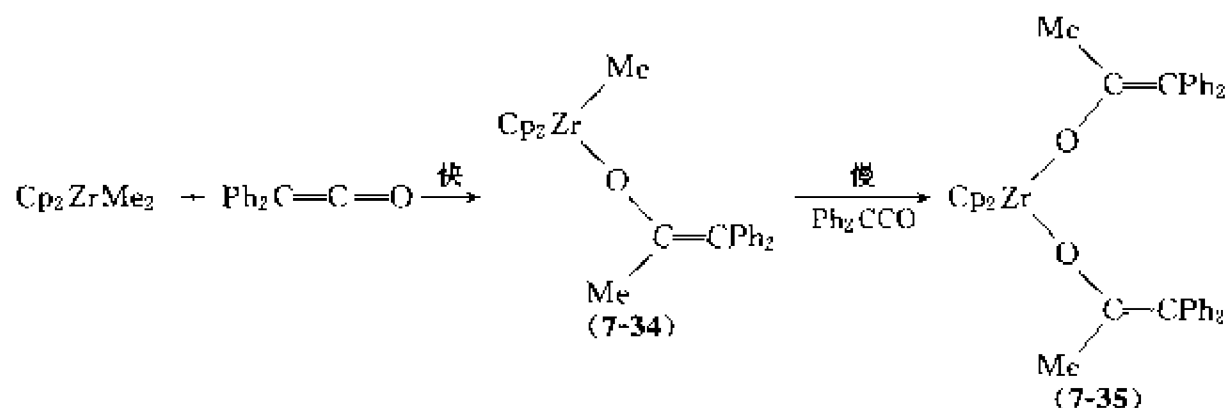
(1) 烯酮插入金属-配体键反应

① 插入金属-氢键。依据氢在金属有机化合物中的成键方式，烯酮能以两种不同的方式插入 M-H 键，分别形成酰基配合物(**7-32**)和烯醇配合物(**7-33**)（图式 7-16)[43~45]。



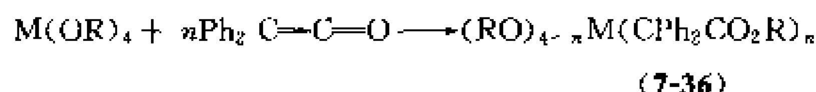
图式 7-16 烯酮插入金属氢键

② 插入金属-烷基键。与上述 M-H 键插入反应不同，研究结果显示，烯酮只能通过羰基加成方式插入 M-C 键（图式 7-17)[46]。

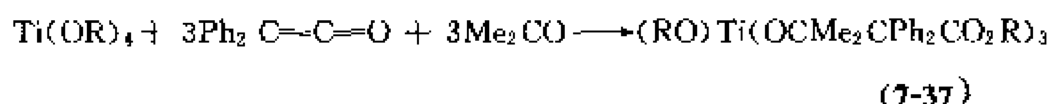


图式 7-17 烯酮插入金属-烷基键

③ 插入金属-氧键。烯酮易于通过C═C 键插入 M-O 键，形成烷基配合物(**7-36**)。如果反应体系中有酮存在，则化合物(**7-36**)还可以进一步与酮反应，生成混合单体插入产物(**7-37**)（图式 7-18）[47,48]。后者为 β-羟基酯合成提供了一个新方法。但试图从烯酮插入 M-OR 键反应中分离得到C═O 插入产物，没有成功。



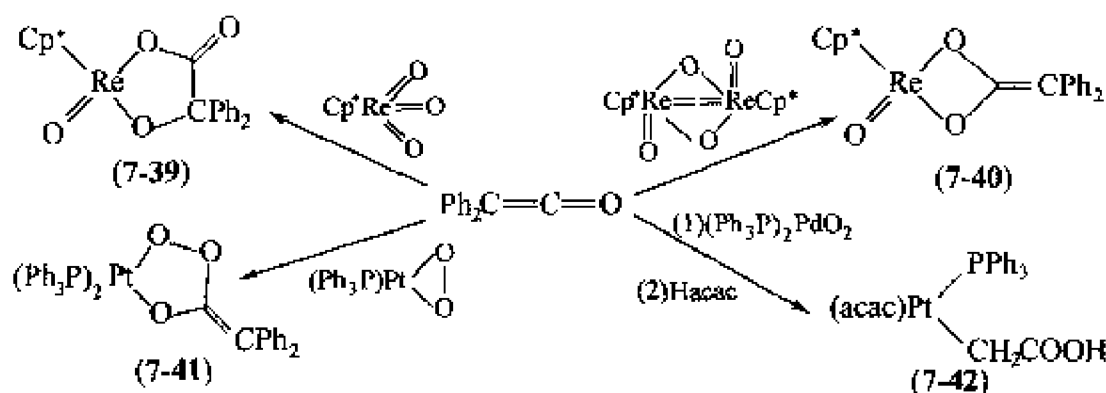




图式 7-18　烯酮插入金属-氧键

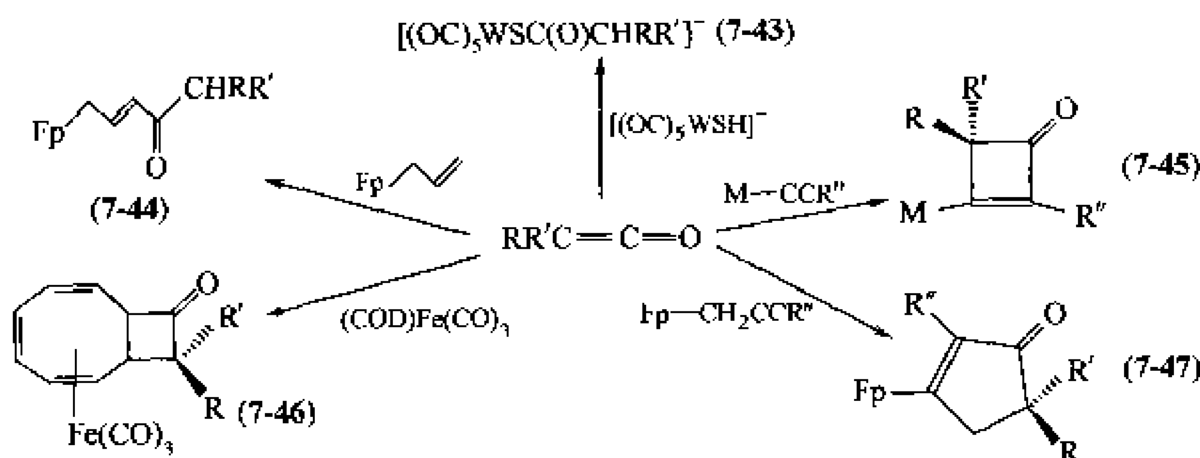
④ 插入金属-氮键。仅有的一例烯酮插入 M-N 键反应是在 $Ti(OEt)_2(NMe_2)_2$ 和$Ph_2C═C═O$ 反应中发现的，在该反应中烯酮优先插入 Ti-N 键，生成$(EtO)_2Ti[CPh_2C(O)NMe_2]_2$(**7-38**)[49]。

(2) 烯酮与 M=O 和 $M(O_2)$键的反应　烯酮可以分别与M═O 和 $M(O_2)$键发生加成反应，生成图式 7-19 所示各种有趣的环加成产物(**7-39**)～(**7-42**)[50～52]。

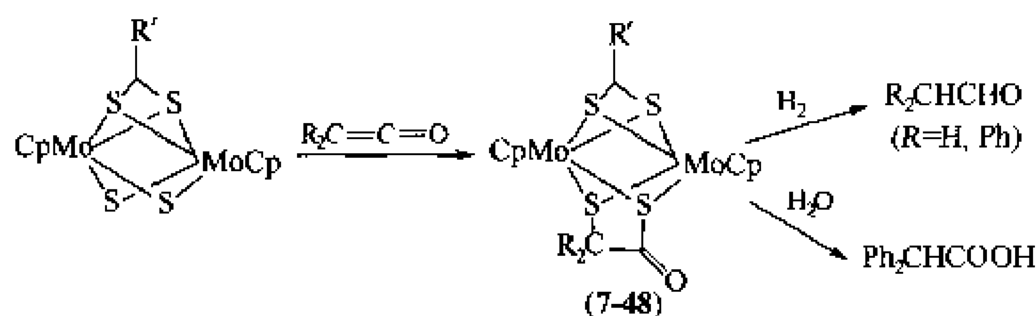


图式 7-19　烯酮与M═O 和 $M(O_2)$键的反应

(3) 烯酮和配体的反应　大量研究结果证明，烯酮不仅可以插入金属-配体键，而且还可以借助弱的或间接的金属参与作用而直接与配体官能团反应，形成一些复杂配体衍生物。如图式 7-20 所示，烯酮可以插入配体中的 C-H 键和 S-H 键或同配体中的不饱和官能团发生加成反应，生成配体修饰产物[53～57]。非常有意义的是，烯酮还能与配位硫原子发生加成反应（图式 7-21）[58]。

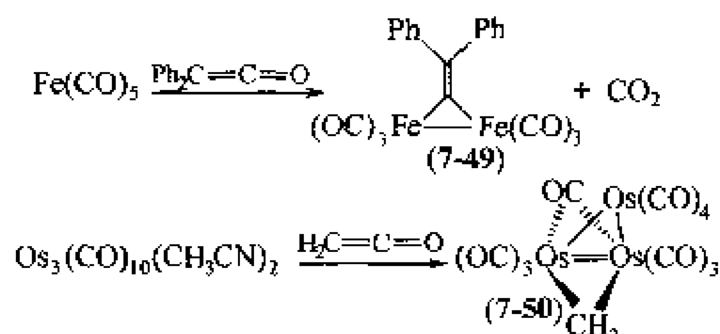


图式 7-20　烯酮和配体的反应



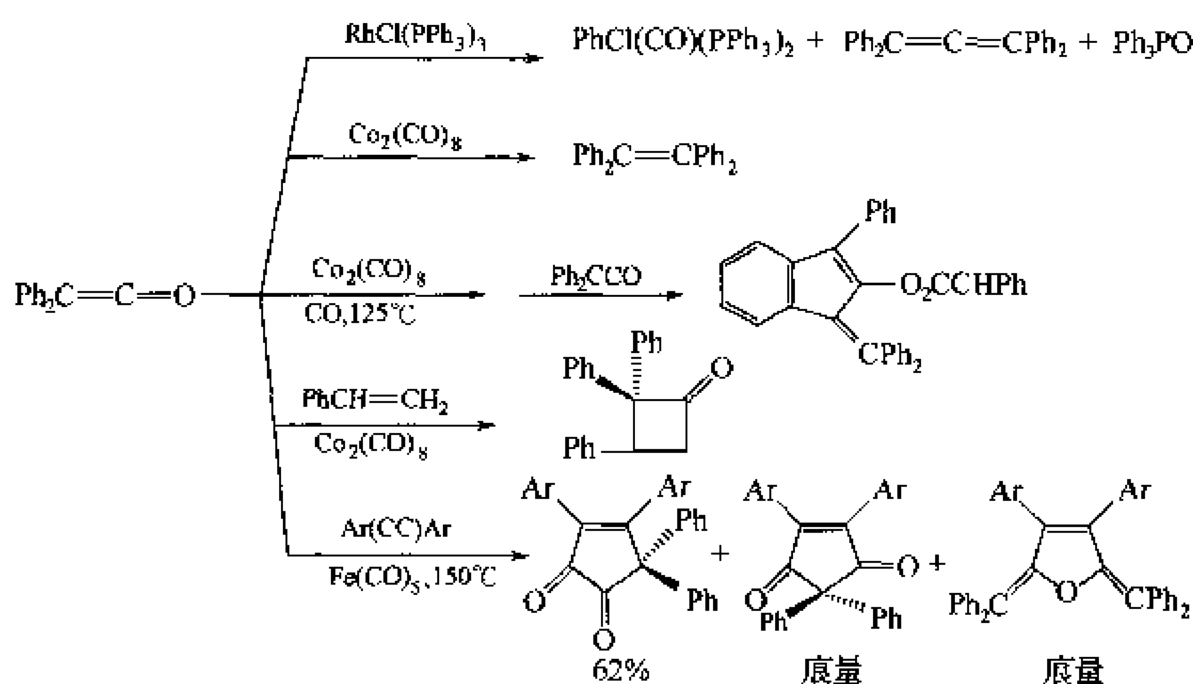
图式 7-21　烯酮与配位硫原子发生加成反应

（4）烯酮转化成其他配体　研究结果显示，烯酮在与金属配合物反应过程中还会失去 CO 或 O 原子，形成卡宾配合物。例如，$Ph_2C{=}C{=}O$ 和 $Fe(CO)_5$ 反应时，烯酮上的 O 被转移给 CO 配体，形成 CO_2，自身则变成卡宾配体[59]；而在 $H_2C{=}C{=}O$ 和 $Os_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2$ 反应中，$H_2C{=}C{=}O$ 则变成羰基和次甲基配体（图式 7-22）[60]。



图式 7-22　烯酮转化为其他配体

（5）金属有机化合物促进的烯酮转化反应　由于金属配合物能活化烯酮分子中的累计双键并能促进烯酮脱羰基和脱氧，提高烯酮的反应活性，改变烯酮的反应选择性。因此，利用金属有机化合物的参与作用，能够设计出一些有应用价值的金属促进的烯酮转化反应。例如，已经发现 $Co_2(CO)_8$、$CpCo(CO)_2$、$RhCl(PPh_3)_3$、$Fe(CO)_5$ 等可以催化二苯基乙烯酮发生一些丰富而有趣的新反应（图式 7-23）[61~63]。



图式 7-23　二苯基乙烯酮与金属配合物的反应

（6）形成稳定的配合物　除了上述各种类型的反应外，烯酮还能以图 7-3 所示的各种成键方式，与金属作用形成一些结构新颖的稳定配合物[64]。

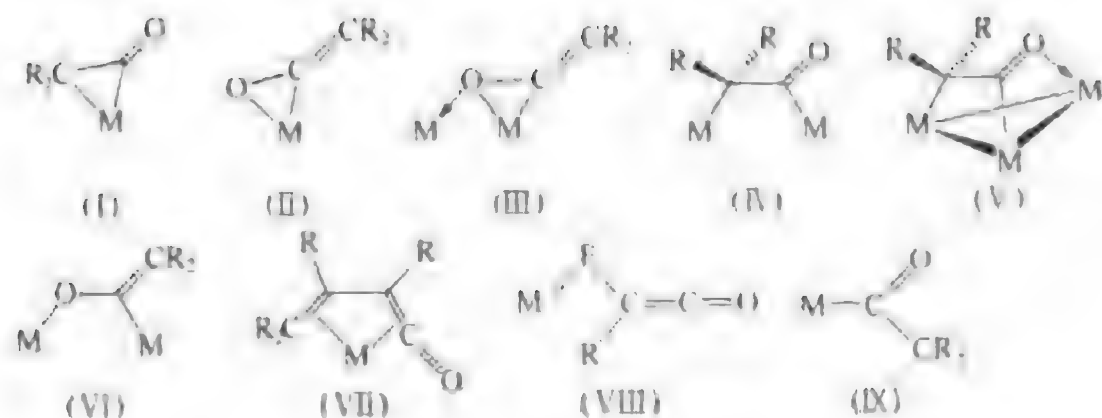


图 7-3 烯酮的各种成键方式

7.3.2 烯酮插入 Ln-N 键反应

作者率先开展了稀土金属有机化合物对烯酮的活化作用研究。发现$Ph_2C=C=O$与$Cp_2LnN^iPr_2$在THF中反应，生成单插入产物$Cp_2Ln[OC(N^iPr_2)=CPh_2](THF)$(**7-51**)。有意义的是，在研究溶剂效应对该插入反应的影响时，意外地发现在甲苯溶液中过量的$Ph_2C=C=O$分子能与单插入产物中的苯基取代基发生共轭加成反应，形成双插入产物（**7-52**）（图式 7-24）。且此共轭加成反应与$Ph_2C=C=O$插入 Ln-N 键反应存在一定的竞争性，即使$Ph_2C=C=O$与$Cp_2LnN^iPr_2$是等摩尔计量，也会有少量偶联插入产物生成。（**7-52c**）的晶体结构（图 7-4）清楚地显示，一个前Ph_2CCO插入成分的苯基取代基在对位与第二个Ph_2CCO分子中的羰基发生了偶联，结果造成该环严重变形，由“平面”构型改变为“船式”构型，其中C(25)和C(28)也由sp^2杂化变为sp^3杂化，该环上的C-C键长和C-C-C键角分别与1,4-环己二烯中的对应值相吻合。Er(1)-O(1)距离与Cp_2ErOR型化合物中观测值相符，而Er(1)-O(2)距离在正常的$Er \longleftarrow :OR_2$键测定值范围。与此相一致的是，C(11)-O(1)具有单键特征，而C(38)-O(2)则为双键。

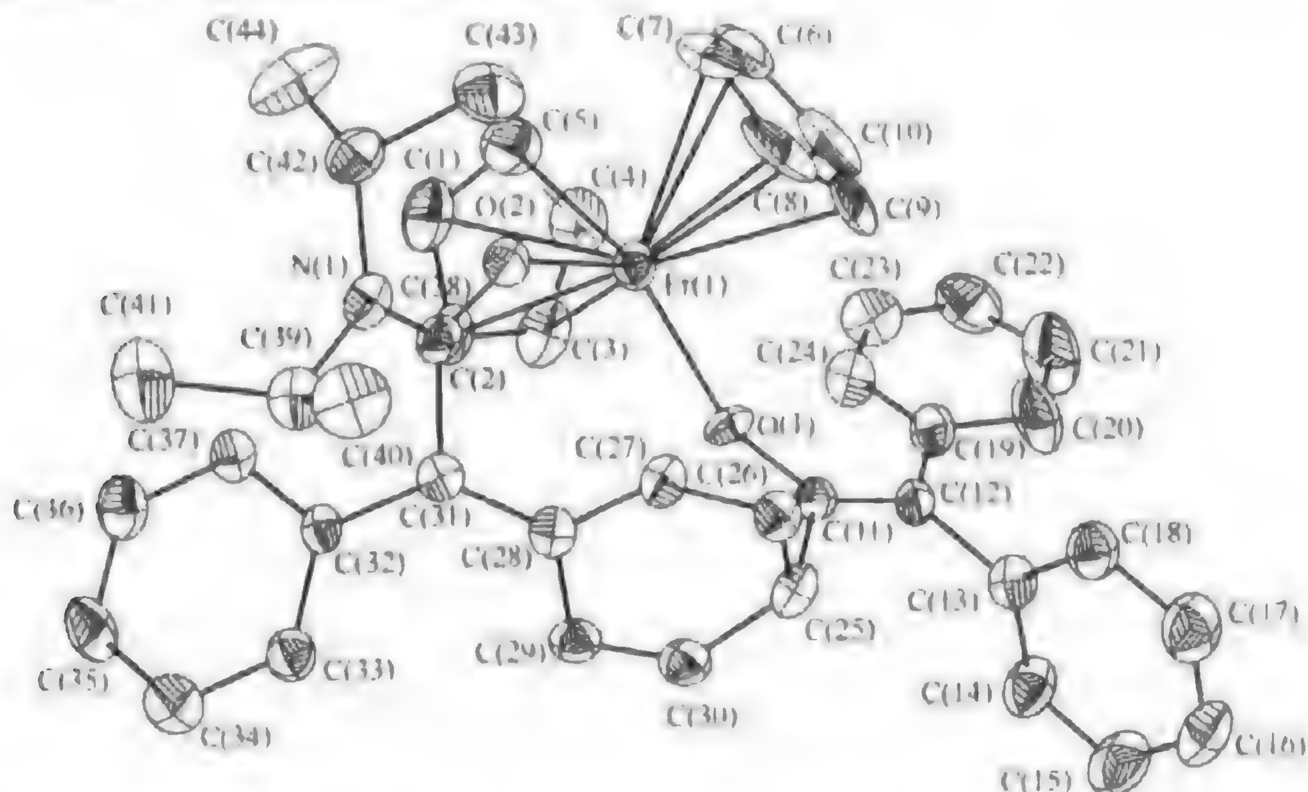
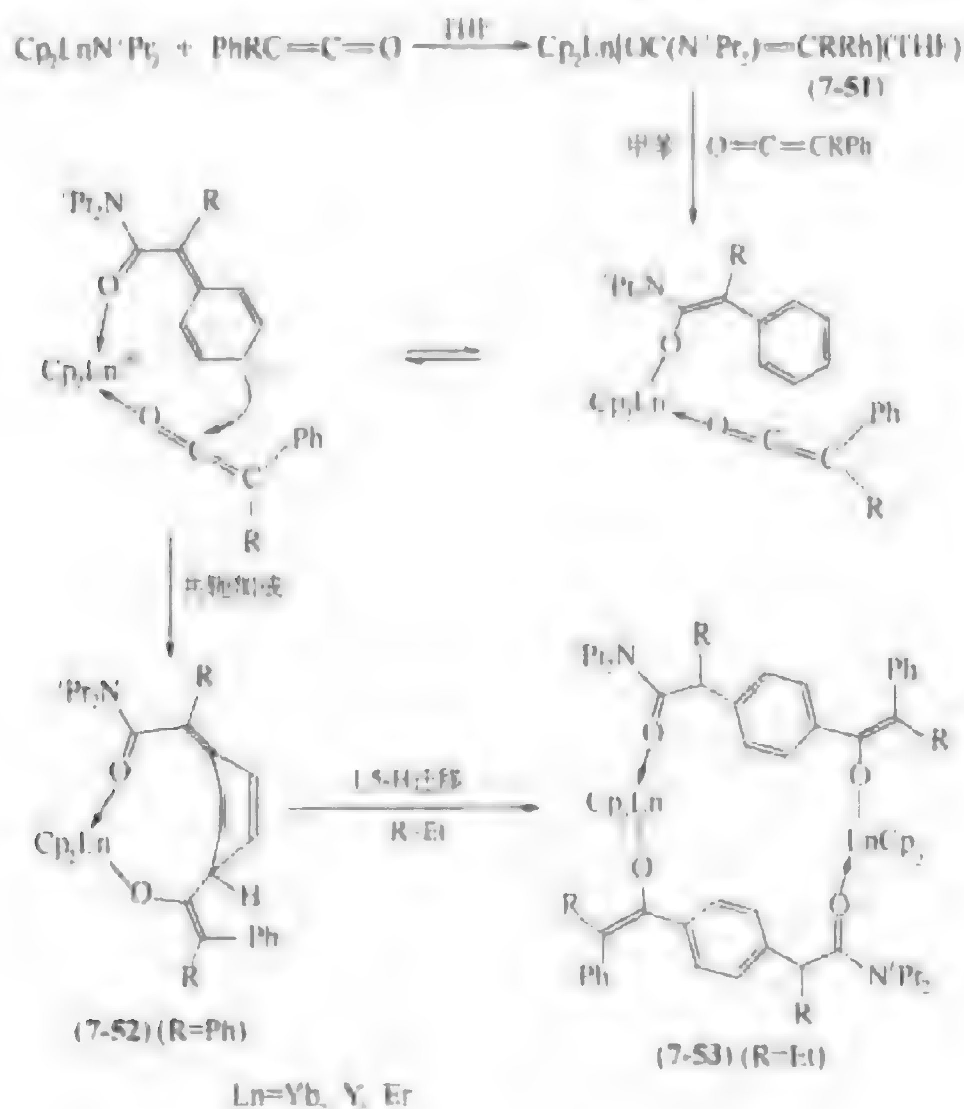


图 7-4 化合物(**7-52c**)的晶体结构

为了深入研究该反应的普适性，还研究了$Cp_2LnN^iPr_2$与过量$PhEtC=C=O$在甲苯中的反应。结果发现，与$Ph_2C=C=O$不同，$PhEtC=C=O$与$Cp_2LnN^iPr_2$反应形成的偶联插入产物不稳定，易发生1,5-H迁移，转化成苯环取代衍生物(**7-53**)。其中化合物(**7-53a**)和(**7-53b**)的结构得到了X射线单晶结构分析证明，二者具有相同结构。从图 7-5 可以看出，

虽然在化合物(**7-53a**)中也有两分子的PhEtC=C=O被插入Ln-N键，但与(**7-52c**)不同之处是，后者发生C-C偶联反应后，中间苯环的芳香性没有变化，有一个H原子从C(16)转移到了C(12)。由于芳香性中间取代苯环的刚性作用较大，使得化合物(**7-53a**)



图式 7-24　PhRC=C=O与$Cp_2LnN^iPr_2$的反应

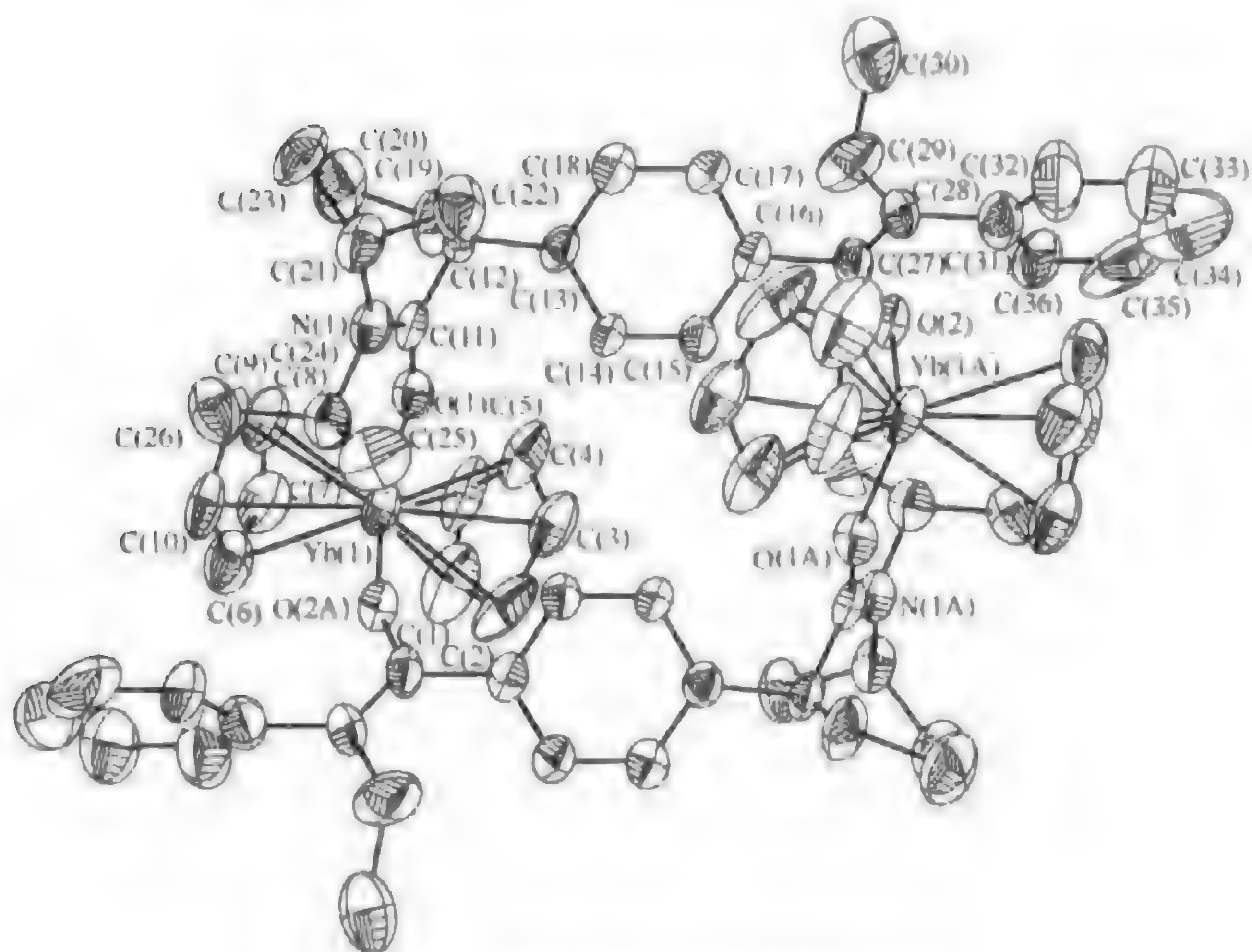


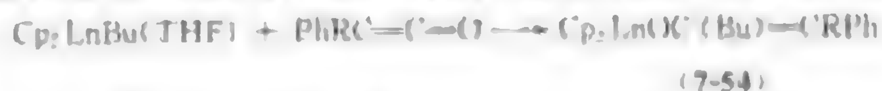
图 7-5　化合物(**7-53a**)的晶体结构

不能再形成与(**7-52c**)相似的单体结构，而是以二聚体形式存在。键长和键角数据显示，Yb(1)-O(1)为配位键，Yb(1A)-O(2)为σ键。化合物(**7-52**)之所以不能发生与(**7-53**)类似的1,5-H迁移可以归因于额外苯基取代基的存在，增大了配体内的立体拥挤，使C(11)与C(28)之间的距离增大，从而不利于H原子转移[45]。

虽然在已知的稀土金属有机化合物中有不少配体含芳环取代基，但以前还从未发现这类化合物能进行基于芳环取代基的选择性转化反应。在绝大部分情况下，非配位芳环取代基仅仅是起稳定或调控化合物反应活性的作用，其本身并不直接参与稀土金属有机化学反应[46]。此外，尽管金属烯醇基配合物在有机合成中有着重要的应用价值，但有关稀土金属烯醇基配合物目前却很少报道[47]。另外，从有机合成角度讲，由于烯烃比芳环更容易被还原，将非配位苯环选择性转化成1,3-环己二烯衍生物通常也是非常困难的[48]。因此，上述这些新反应的发现不仅为烯醇基稀土金属配合物的合成和稀土金属有机化合物的配体建造提供了新方法，同时还表明稀土金属有机化合物和烯酮蕴藏着丰富的、不同寻常的反应化学，值得深入研究。

7.3.3 烯酮插入 Ln-S 键和 Ln-C 键反应

为了深入研究稀土金属有机化合物和烯酮反应的特性，作者还研究了烯酮插入 Ln-C 键和 Ln-S 键反应，发现与烯酮插入 Ln-N 键反应不同，二茂稀土金属烷基化合物（图式 7-25）和二茂稀土金属烃硫基化合物（图式 7-26）与烯酮反应仅形成单插入产物。

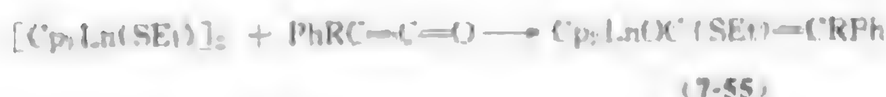


(**7-54**)

R = Et；Ln = Y，Dy

R = Ph；Ln = Yb，Dy，Y

图式 7-25　二茂稀土金属烷基化合物与烯酮反应



(**7-55**)

R = Et；Ln = Yb(**7-55a**)，Y(**7-55b**)

R = Ph；Ln = Yb(**7-55c**)，Er(**7-55d**)

图式 7-26　二茂稀土金属烃硫基化合物与烯酮反应

化合物（**7-55d**）的晶体结构如图 7-6 所示。

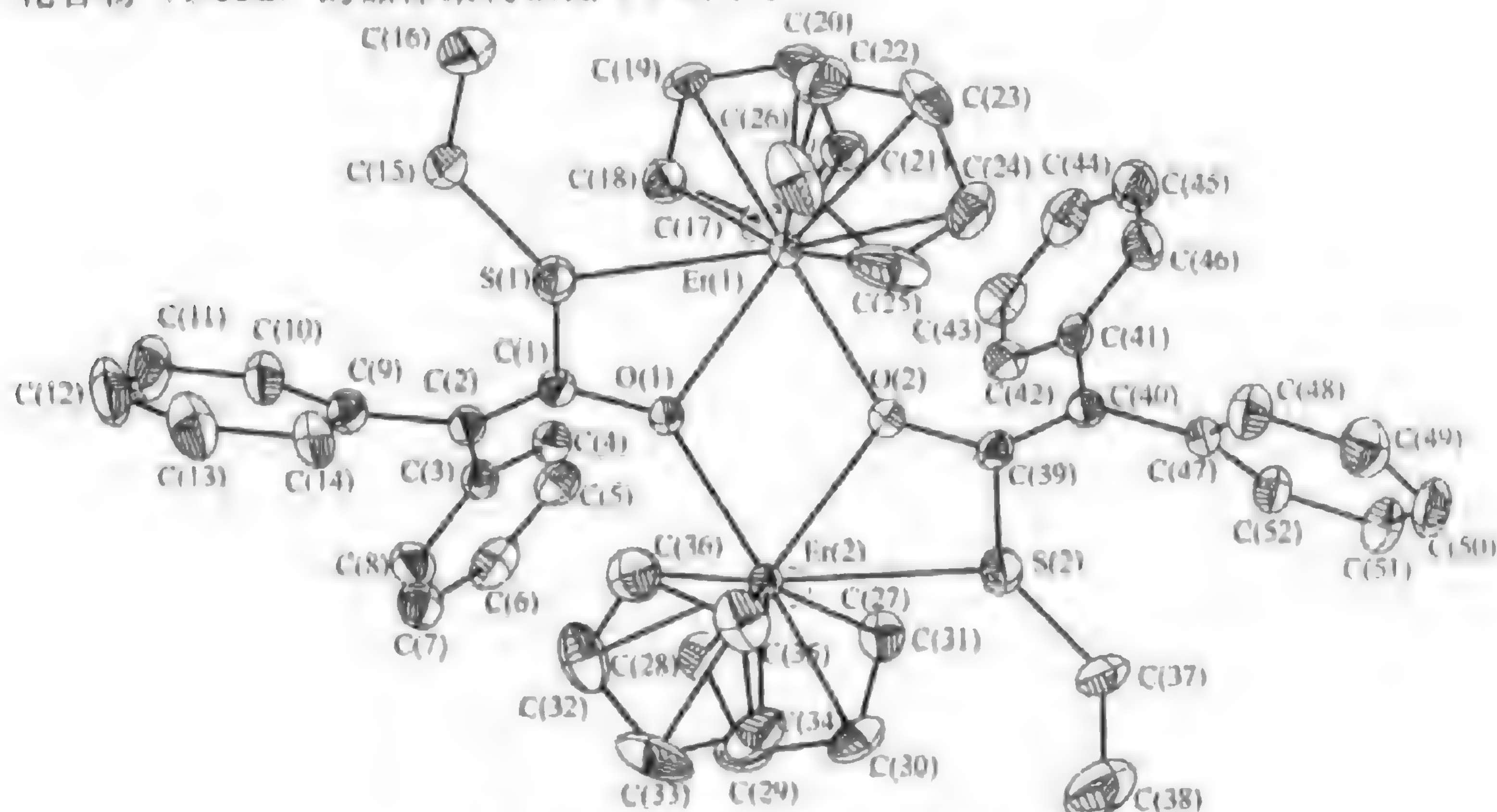
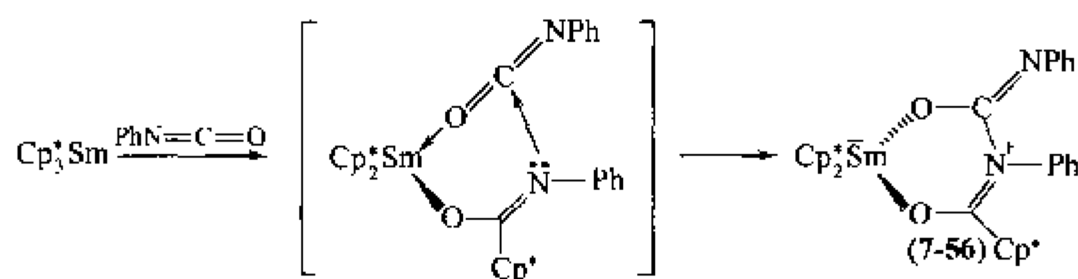


图 7-6　化合物（**7-55d**）的晶体结构

7.4 异氰酸酯插入稀土金属-配体键反应

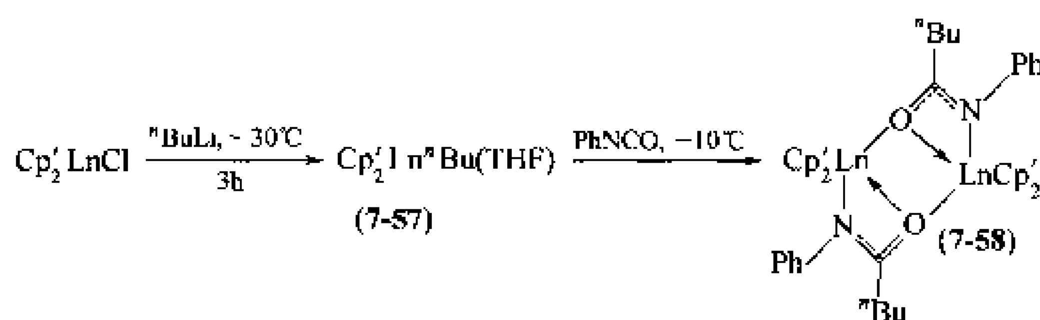
7.4.1 异氰酸酯插入 Ln-C σ 键

异氰酸酯存在N═C 和C═O 两个反应活性中心及两个带孤对电子的配位原子，具有丰富的配位化学性质和反应性质，异氰酸酯插入反应在主族金属和 d 区过渡金属有机化学中已有较详细的研究报道[69,70]。但是，有关稀土金属有机化合物和异氰酸酯的反应目前却研究得比较少。最近，Evans 等人发现，PhNCO 与 Cp_3^*Sm 反应时，生成双异氰酸酯插入 Sm-C (C_5Me_5)键产物(**7-56**)（图式 7-27）[71]。



图式 7-27 PhNCO 与 Cp_3^*Sm 反应

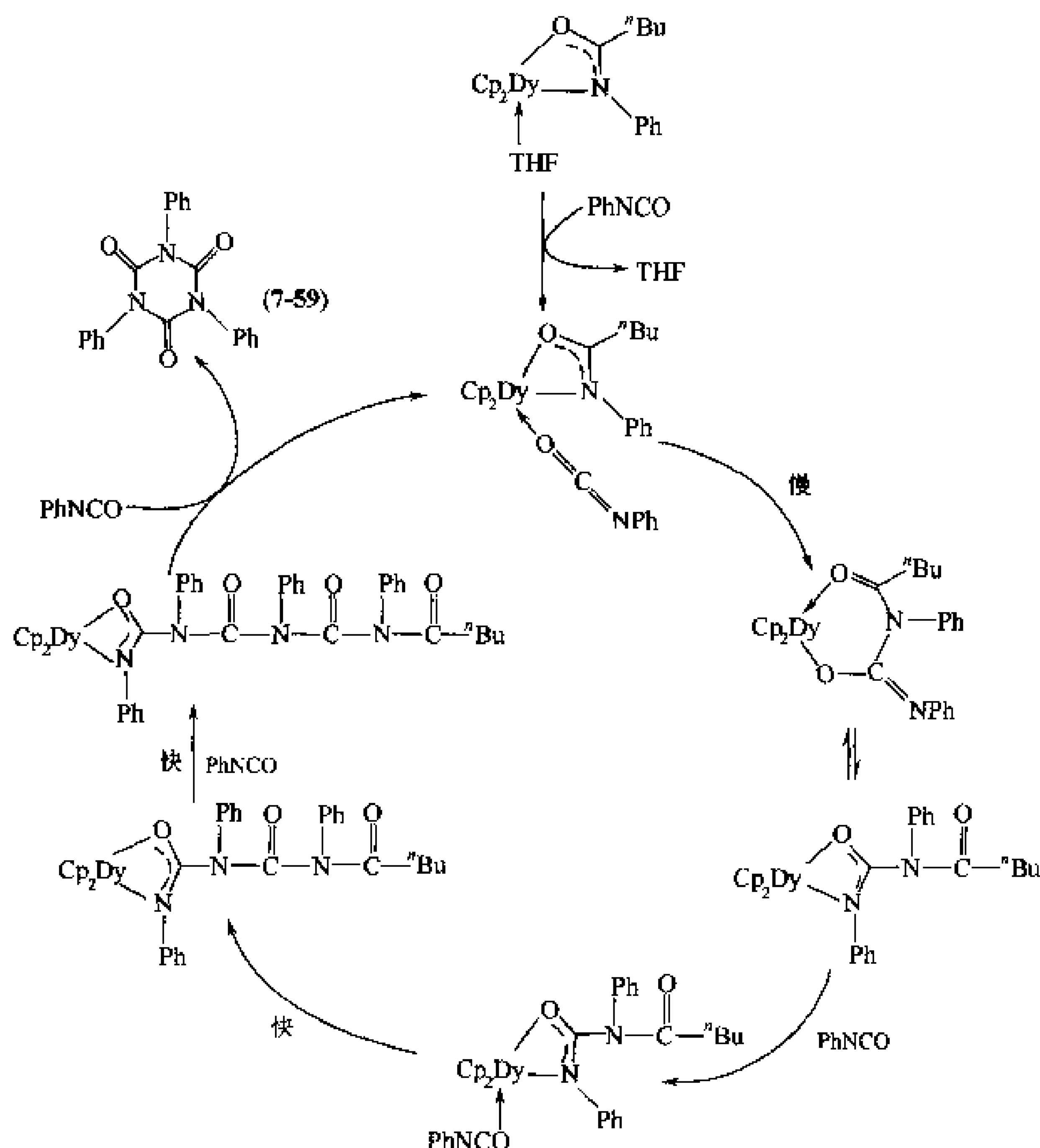
为了研究 Ln-C 键性质对这类插入反应的影响，笔者合成了一系列二(甲基环戊二烯基)稀土金属正丁基配合物 $Cp'_2Ln^nBu(THF)$ (Ln＝Sm，Dy，Er)（**7-57**），研究了它们与异氰酸苯酯的反应，发现与 Cp_3^*Sm 反应情况不同，只能分离到异氰酸酯单插入 Ln-C σ 键产物(**7-58**)（图式 7-28），过量的 PhNCO 被催化转化成环三聚体(**7-59**)（图式 7-29）[72]。这可能是由于中心金属离子周围配体间的相互排斥作用不同所致，对于立体拥挤较大的(**7-56**)，由于插入第三个 PhNCO 分子是立体禁阻的，因此，可以分离出双插入产物中间体；而对于较小立体位阻的(**7-58**)，第三个 PhNCO 分子与金属中心作用的位阻较小，使得反应不能停留在双插入步骤，而是催化过量的 PhNCO 环三聚。



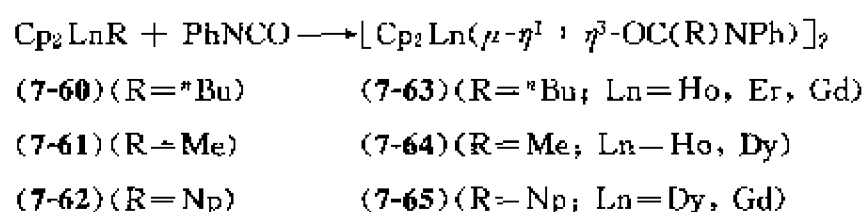
图式 7-28 PhNCO 与 Cp'_2Ln^nBu（THF）的反应

进一步研究结果显示，异氰酸苯酯也能单插入 $Cp_2Ln^nBu(THF)$（**7-60**）、Cp_2LnMe（**7-61**）和 Cp_2LnNp（**7-62**）中的 Ln-C σ 键（图式 7-30），表明简单修饰茂环和改变烷基性质对该插入反应没有影响[73]。

图 7-7～图 7-9 分别是这些插入产物代表性的晶体结构。有意义的是，在这些插入产物中配体 $PhNC(^nBu)O$ 是以带侧面螯合作用的桥式配位形式与两个金属离子成键，酰氨基能以 μ-η^1：η^3 形式同金属配位，这还是首次发现。



图式 7-29　过量的 PhNCO 被催化转化成环三聚体



图式 7-30　PhNCO 与 Cp_2LnR 的反应

由于稳定性差，目前有关一茂二烷基稀土金属化合物的反应性研究还很少有报道[74]，为了更深入了解 PhNCO 插入 Ln-C σ 键的反应特性，还研究了 $Cp'Ho^nBu_2$ 和 PhNCO 的反应，结果表明，$Cp'Ho^nBu_2$(**7-66**) 中的两个 Ln-C 键可以分别插入一个 PhNCO 分子，生成双插入产物 $Cp'Ho[OC(^nBu)NPh]_2$ (**7-67**)。化合物(**7-67**)对热不稳定，在室温下会慢慢重排成同配化合物 $Ho[OC(^nBu)NPh]_3$ (**7-68**) 和 $\{Cp'_2Ho[OC(^nBu)NPh]\}_2$ (**7-58d**) (图式 7-31)[72]。另外，在低温下 $CpLn[OC(^tBu)NPh]_2$ 也会催化 PhNCO 生成环三聚体。但是，对于双烷基化合物 Cp_2ZrR_2 (R=Me, Ph, CH_2Ph)[75]、$MoO_2(Mes)_2$[76]、$[Mn(CH_2{}^tBu)_2]_4$ 和 $[Mn(CH_2CMe_2Ph)_2]_2$[77]，即使采用更剧烈的反应条件，异氰酸苯酯也只能插入其中一个 M-C σ 键，这表明稀土金属双烷基化合物与异氰酸苯酯反应的活性较 d 区过渡金属双烷基化合物高。

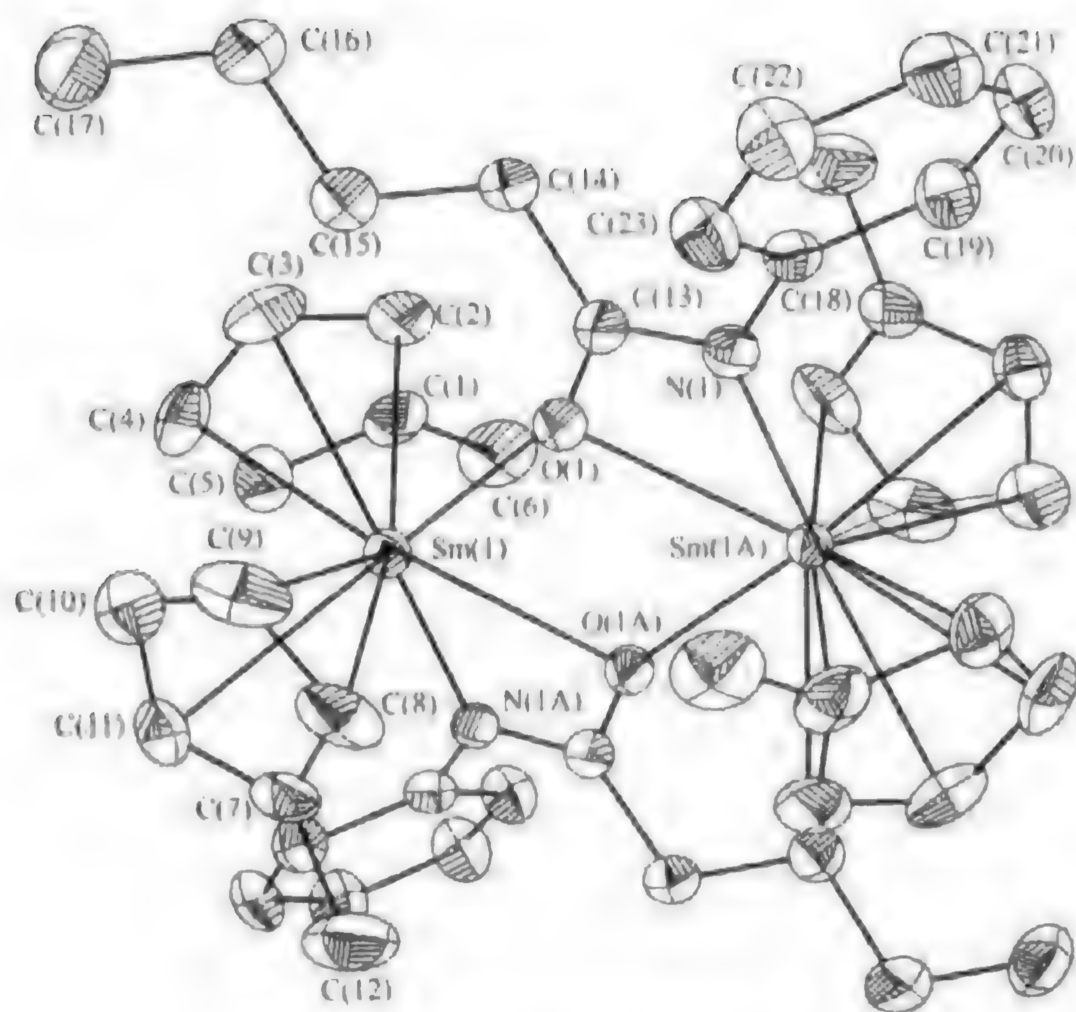


图 7-7　化合物(7-58a)的晶体结构

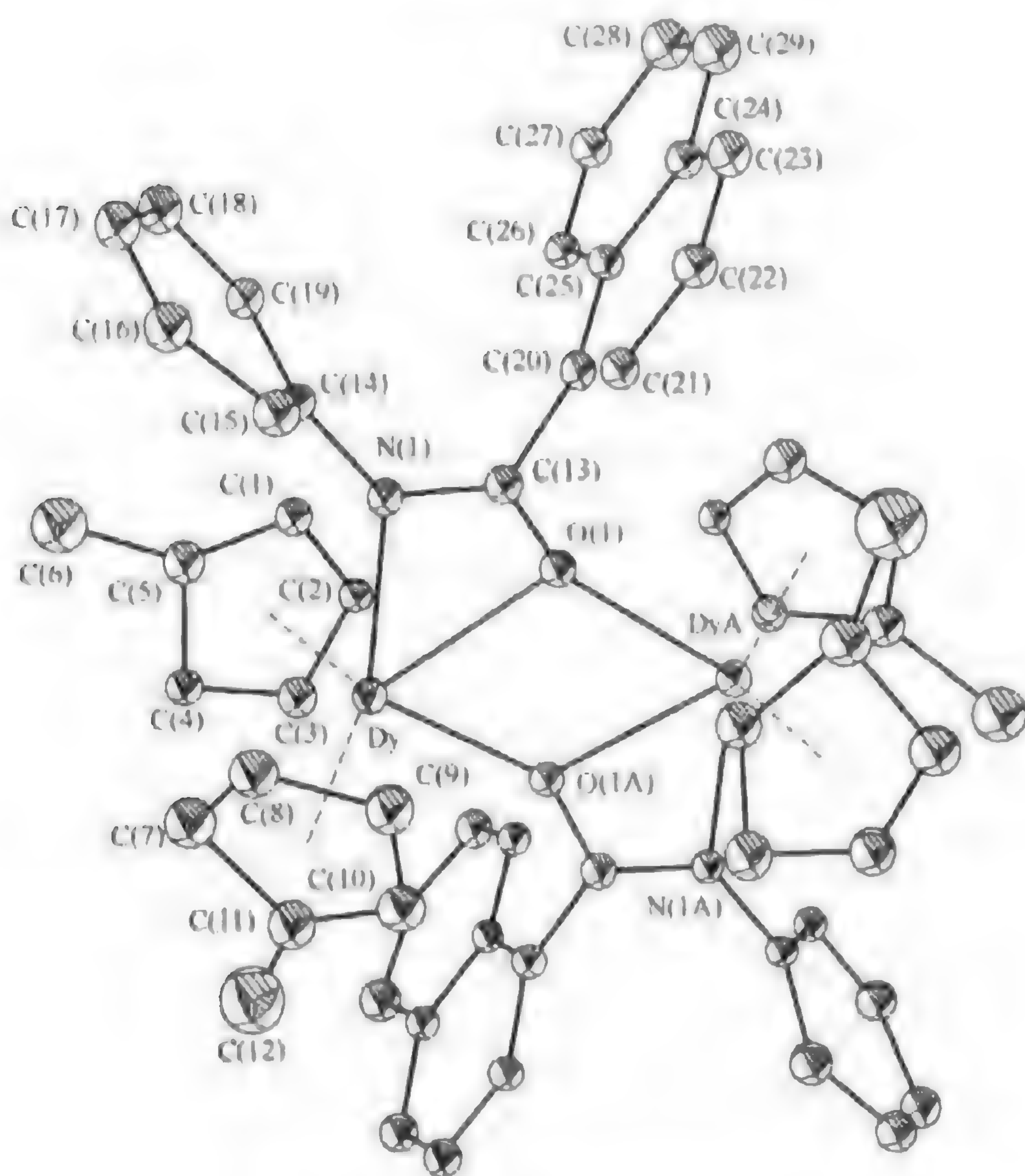


图 7-8　化合物(7-65a)的晶体结构

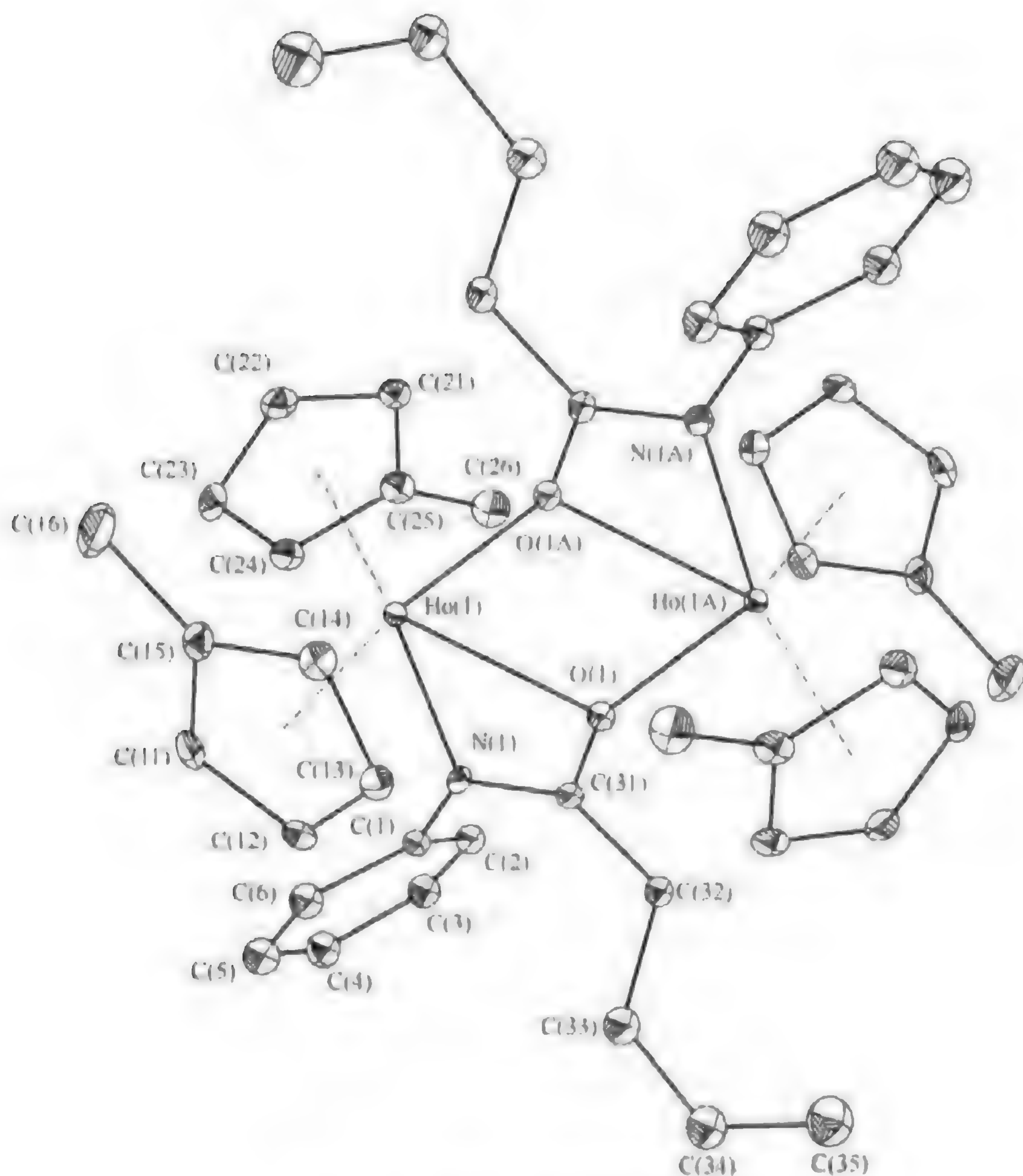
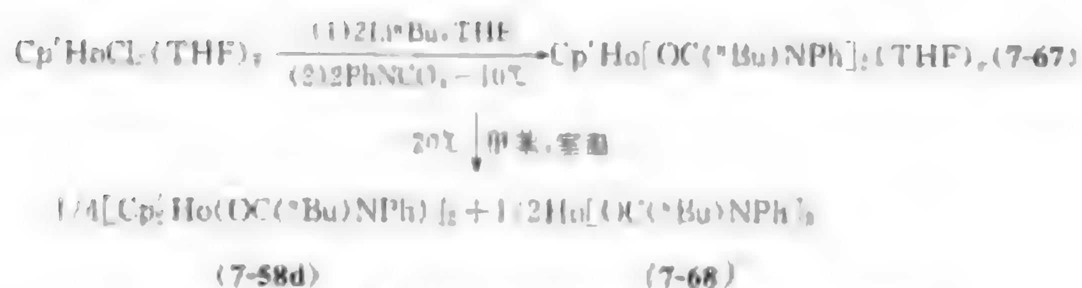


图 7-9 化合物(7-58d)的晶体结构

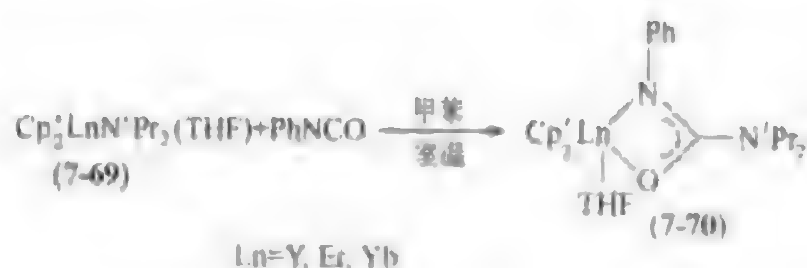


图式 7-31 Cp'HoCl$_2$(THF)$_3$ 和 PhNCO 的反应

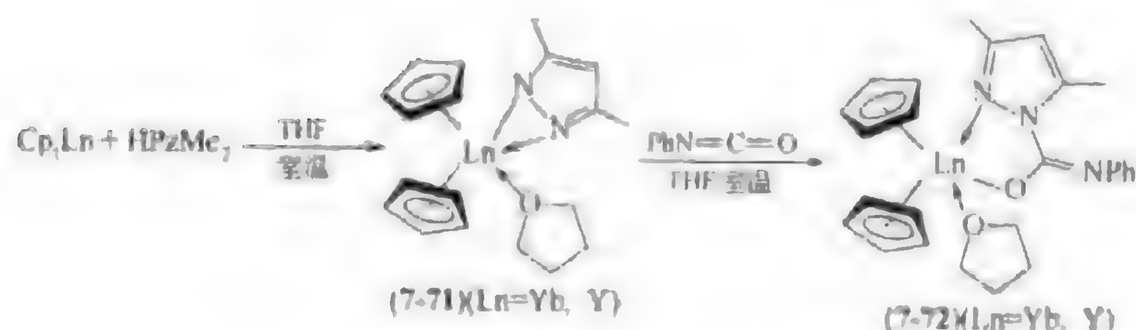
7.4.2 异氰酸酯插入 Ln-N 键

第一例异氰酸酯插入 Ln-N 键反应产物是由沈琪等人于 1997 年研究二茂稀土金属氨基配合物催化异氰酸苯酯聚合反应时，成功分离和表征的（图式 7-32）[78]。目前有关含有机氮配体的稀土金属有机化合物与异氰酸酯的反应化学研究还报道很少。芳香性氮杂环阴离子代表了一类重要的有机配体。值得注意的是，虽然对含芳香性氮杂环配体的金属有机化合物的研究非常广泛，但研究目的主要是为了了解这类配体的成键性质及其对金属有机化合物的稳定性、结构、反应性质和功能的影响，而真正基于这些配体本身的反应性研究则很少。换言之，芳香性氮杂环配体在金属有机化学反应中通常是扮演辅助配体的角色，而不是充当反应活性中心。如果能够发展一些高选择性的 M-N（芳香性氮杂环配体）键反应，这将有利于

开发金属有机化合物在有机芳香性氮杂环衍生物合成中的应用。最近，发现 Me$_2$SiO 能单插入一茂二吡唑基稀土金属化合物中的 Ln-N(μ-Pz)键，但还未见有其他不饱和有机小分子插入 Ln-N（吡唑）键的研究报道。为更全面了解稀土金属吡唑基化合物的反应性质，研究了 $Cp_2LnPz(THF)$（Ln＝Yb，Y）对异氰酸苯酯的活化作用，发现 PhNCO 能单插入 Ln-N(η^2-Pz)键，生成化合物(**7-72**)(图式 7-33)，而相同条件下，Me$_2$SiO 不能插入 Ln-N(η^2-Pz)键。另外，与其他异氰酸苯酯插入金属-配体键产物的结构［如(**7-63**)和(**7-70**)］不同，在化合物(**7-72**)中插入的 PhNCO 结构单元是以 O 原子而不是以常见的 η^2-形式同金属配位(图 7-10)。



图式 7-32　异氰酸酯插入 Ln-N 键反应



图式 7-33　PhNCO 单插入 Ln-N(η^2-Pz)键的反应

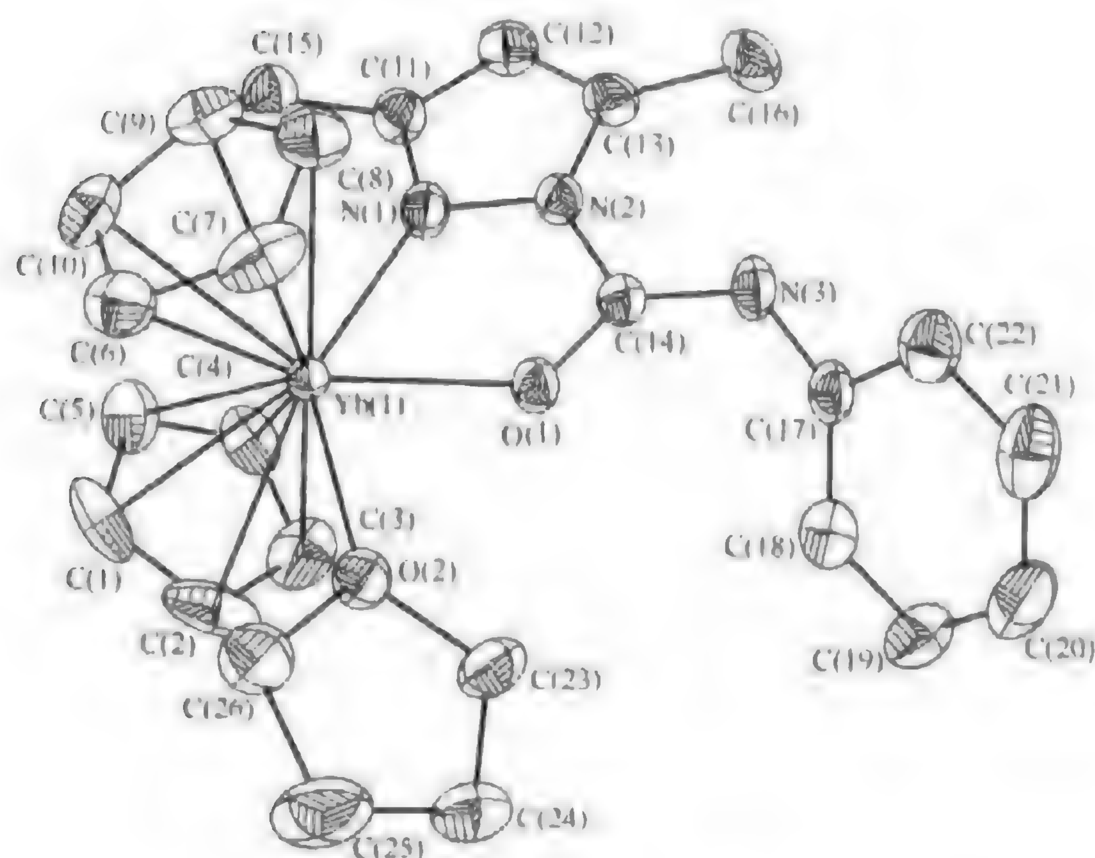
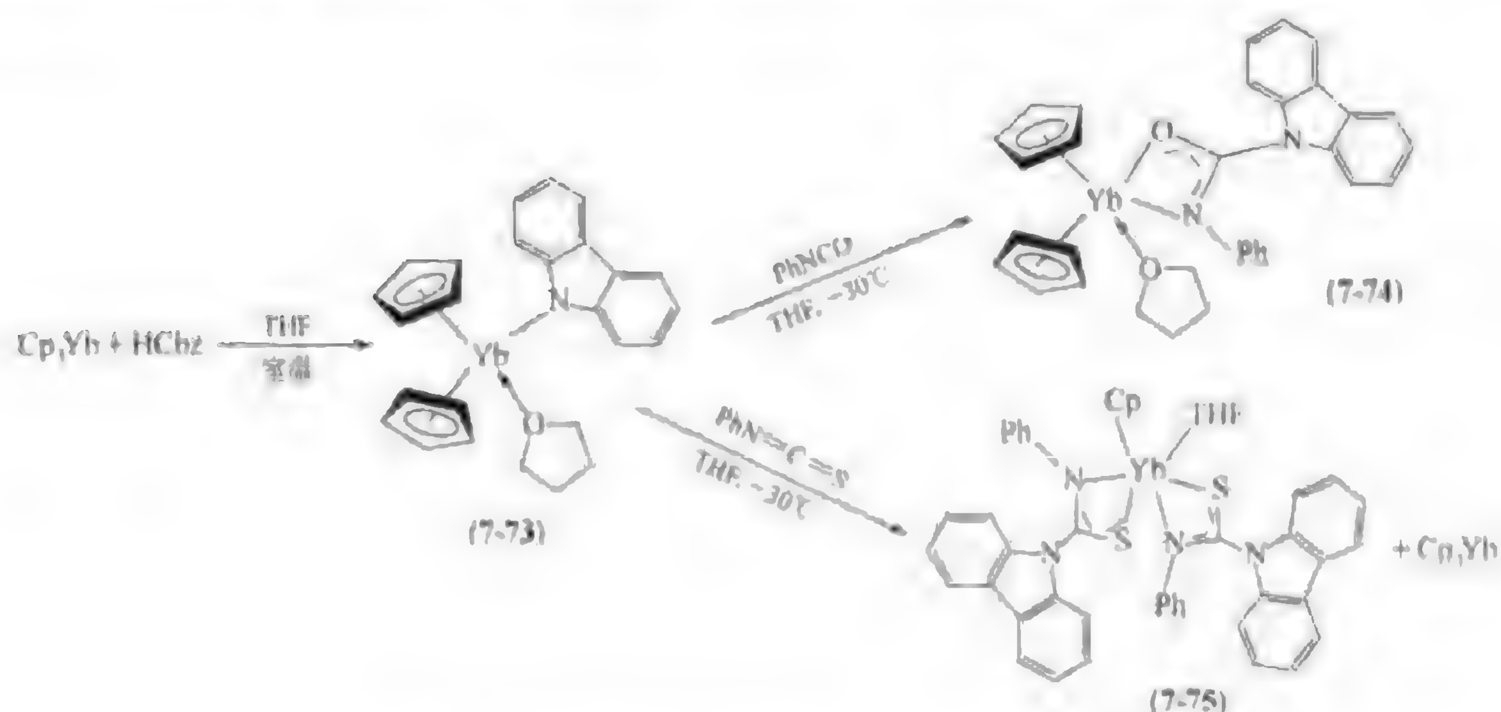


图 7-10　化合物(**7-72a**)的晶体结构

与脂肪氨基稀土金属配合物的丰富反应化学研究形成鲜明对比，芳香性氮配体稀土金属

有机配合物的反应性研究却非常少（见本书 7.2.1 节和 7.2.2 节）。为了更进一步了解稀土金属氮杂环配合物的反应特性，还研究了稀土金属咔唑基化合物 $Cp_2YbCbz(THF)$（**7-73**）对 PhNCO 的活化作用，发现 PhNCO 也能插入 Ln-N(Cbz)（图式 7-34）。该反应属首例稀土金属咔唑基配合物的反应性研究。另外，还对比研究了(**7-73**)和 PhNCS 的反应，发现 PhNCS 和稀土金属咔唑基化合物反应的选择性与异氰酸苯酯一样，也是单插入 Ln-N(Cbz) 键。但非常奇怪的是，由等摩尔 $Cp_2YbCbz(THF)$ 和 PhNCS 反应只能分离得到双异硫氰酸苯酯插入产物(**7-75**)（图式 7-34）。混配型一茂稀土金属化合物发生配体重排，转化成二茂



图式 7-34　PhNCO(S)插入 Ln-N(Cbz)的反应

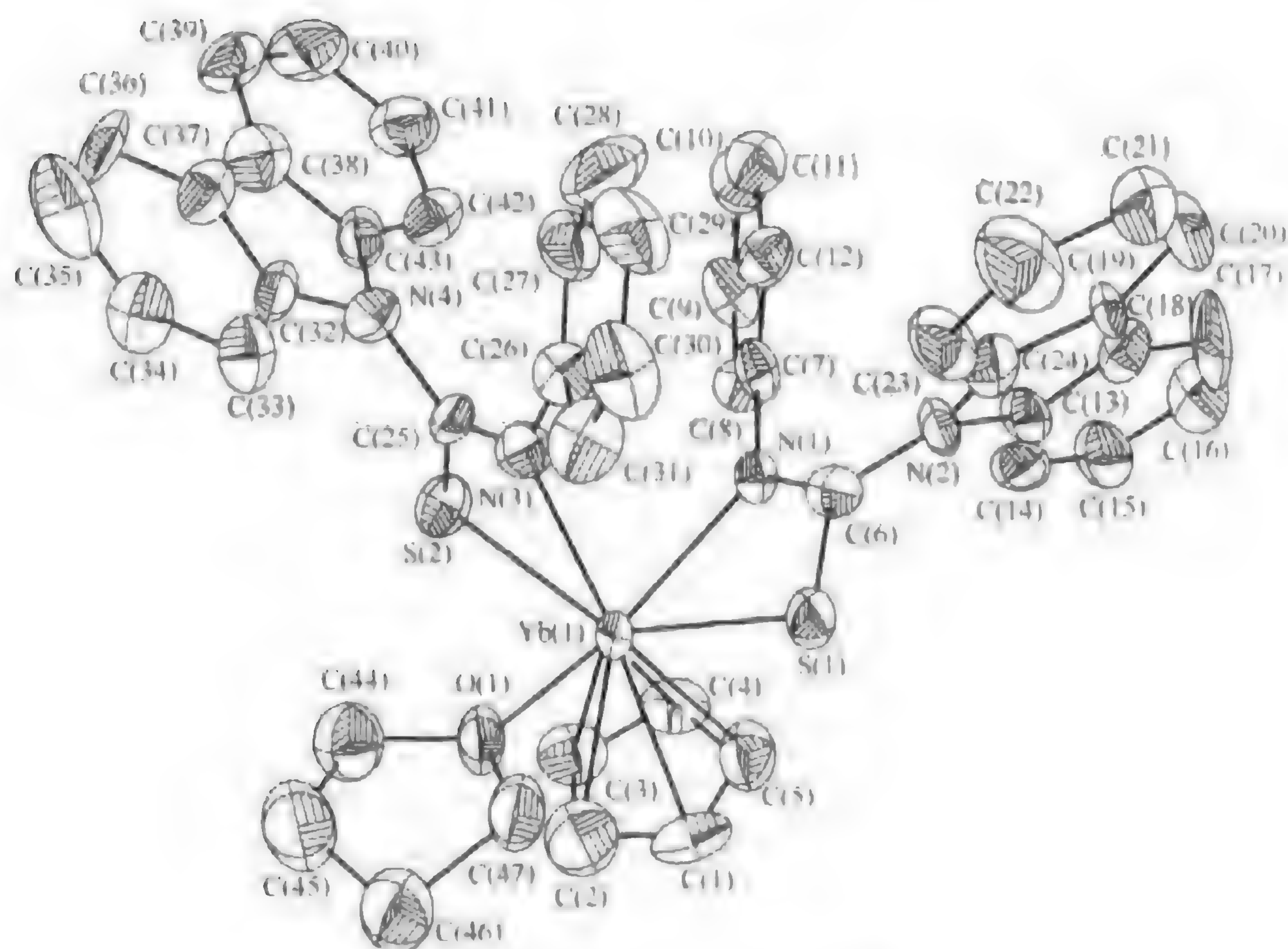


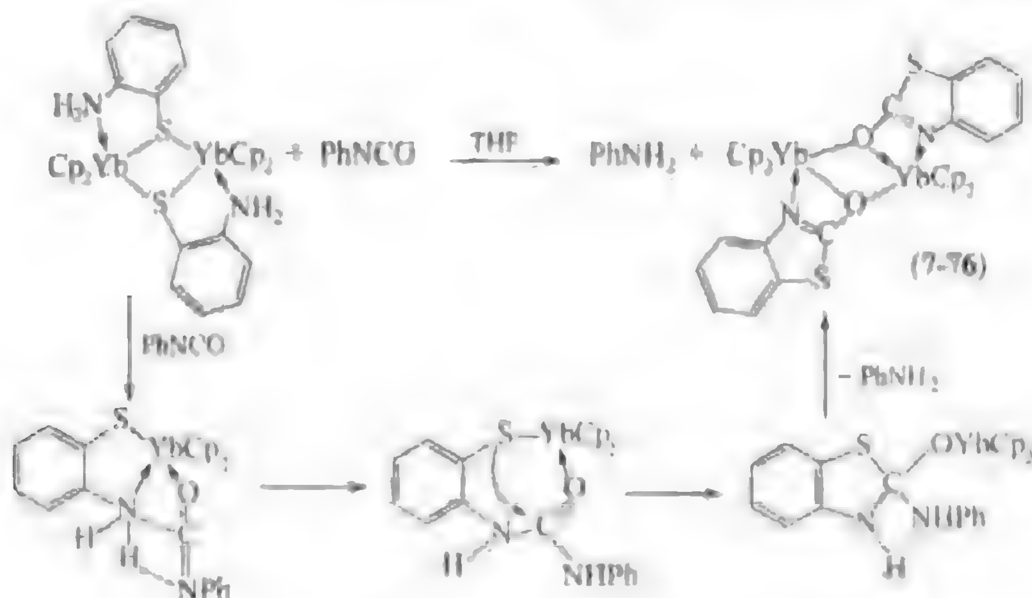
图 7-11　化合物(**7-75**)的晶体结构

稀土金属化合物或二茂稀土金属化合物，这在稀土金属有机化学中是比较常见的，但对于二茂稀土金属有机化合物重排成一茂稀土金属有机化合物以前只在二价稀土金属化合物反应中有一例报道[40,6]，有关这种重排反应的机理正在研究中。

另外，该反应还有一个重要特点是在插入产物的晶体结构（图 7-11）中，NCS 结构单元不是以常见的离域形式同稀土金属离子螯合配位，而是以近乎定域的方式同稀土金属离子配位，且两个 NCS 结构单元的定域方式不一样，一个负电荷主要集中在 N 原子上，而另一个负电荷则主要集中在 S 原子上。推测这可能是立体排斥作用所致，这表明配体与金属的成键方式除了与中心离子的性质有关外，还与立体因素密切相关。

7.4.3 稀土金属有机化合物促进的异氰酸苯酯酰胺化-环化/胺消除反应

通过进一步深入研究，还发现 $Cp_2Yb[SC_6H_4(o\text{-}NH_2)]$ 和 PhNCO 反应，可以生成苯并噻唑基酚稀土金属配合物（图式 7-35），化合物(**7-76**)的晶体结构见图 7-12。虽然大量新研究工作表明，稀土金属有机化合物在催化不饱和有机胺分子和不饱和有机氮分子进行分子内环化方面存在巨大发展潜力，为许多重要的有机氮杂环和磷杂环化合物合成



图式 7-35 苯并噻唑基酚稀土金属配合物的合成

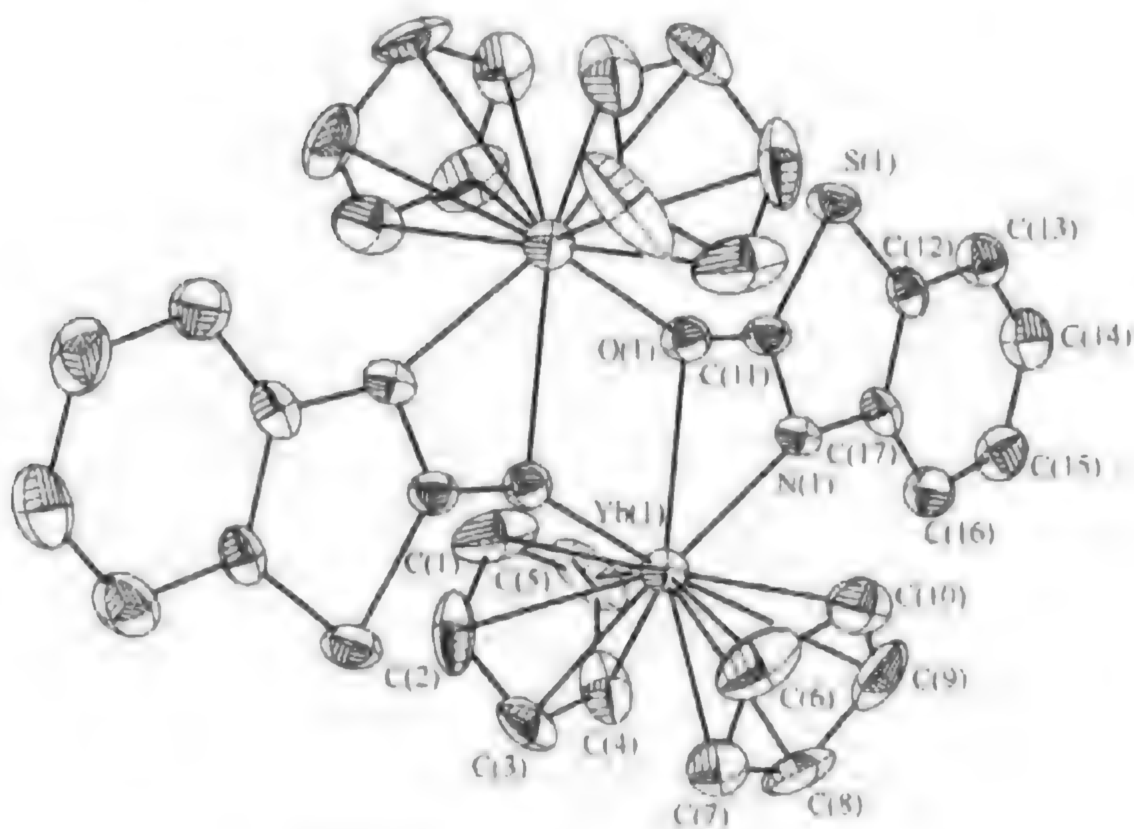


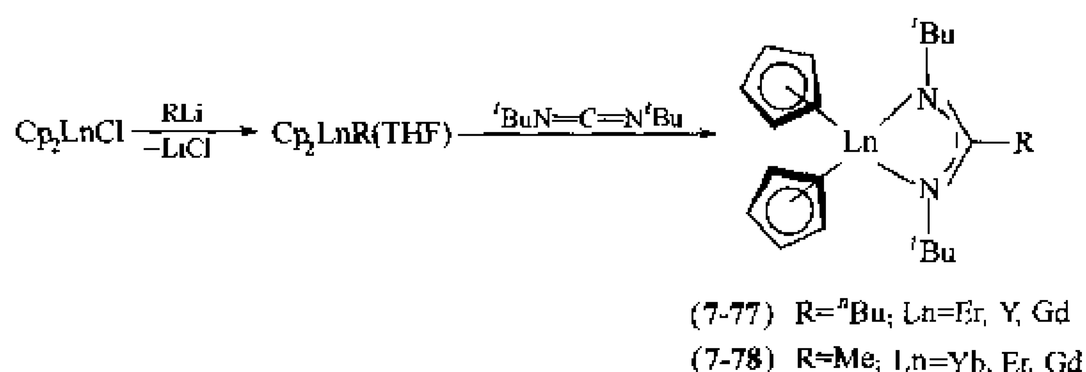
图 7-12 化合物(**7-76**)的晶体结构

建立了一些反应条件温和、高效高选择性的新合成方法，但目前研究工作主要局限在用于含单一杂原子的非芳香性有机环状化合物合成，对稀土金属有机化合物促进的连续 C-N 键和 C-S 键形成反应，特别是对于它们在含不同杂原子的芳香性杂环合成中的应用，尚未见报道。可以预期上述反应将为有机芳香性杂环化合物合成和稀土金属有机化合物的配体建造创建一种新方法学[86]。

7.5 碳化二亚胺插入稀土金属-配体键反应

7.5.1 碳化二亚胺插入 Ln-C 键反应

近年来，胍基和脒基负离子已成为金属有机化学和配位化学中最受关注的配体类型之一。这主要是因为胍基和脒基负离子都存在共振结构，能以多种方式与金属配位，同时它们的空间位阻和电荷效应可以通过改变氮原子或碳原子上的取代基进行调控，被认为是两种潜在的环戊二烯基替换体。部分研究成果已经显示，d 区过渡金属的胍基和脒基化合物在催化烯烃聚合和活化小分子方面具有独特的反应性质[87~91]。然而，有关稀土元素的胍基和脒基配合物的合成和反应性研究才刚刚起步，已知的稀土金属脒基配合物都是通过稀土金属氯化物和对应配体的碱金属盐间的复分解反应制备的[91~93]。为了研究稀土金属脒基配合物的新合成方法，笔者先研究了二茂基稀土金属烷基化合物(**7-60**)与二叔丁基碳化二亚胺分子的反应，发现二叔丁基碳化二亚胺能在温和条件下高效高选择性地单插入 Ln-C σ 键，生成对应的稀土金属脒基化合物(**7-77**)和(**7-78**)（图式 7-36）。



图式 7-36 二叔丁基碳化二亚胺插入 Ln-C 键的反应

光谱分析数据和晶体结构测定结果显示，在化合物(**7-77**)中（晶体结构见图 7-13），脒基上的负电荷是离域化的，它以螯合形式与中心稀土金属离子成键，两个氮原子与金属的距离近似相等。试图通过提高反应温度、延长反应时间和增加二叔丁基碳化二亚胺的反应计量比的方法向化合物中插入第二分子的二叔丁基碳化二亚胺没有成功。另外，发现与异氰酸酯插入反应不同，即使在加热回流条件下，过量的二叔丁基碳化二亚胺也不发生自身聚合或环化反应。这可能是由于立体位阻太大，阻止了新的二叔丁基碳化二亚胺分子与中心金属的作用所致。但是，这些稀土金属脒基化合物能够催化异氰酸酯环三聚[94]。

为了研究立体因素对该插入反应的影响，作者还研究了二异丙基碳化二亚胺和 Cp_2LnMe（**7-61**）的反应，发现二异丙基碳化二亚胺也只能单插入 Ln-C σ 键，而 Ln-C(η^5-Cp)键对二异丙基碳化二亚胺是惰性的。化合物(**7-78a**)得到了晶体结构表征（见图 7-14）[95]。

7.5.2 碳化二亚胺插入 Ln-N 键反应

为了深入研究配体性质对碳化二亚胺插入稀土金属-配体键反应的影响，还研究了一系

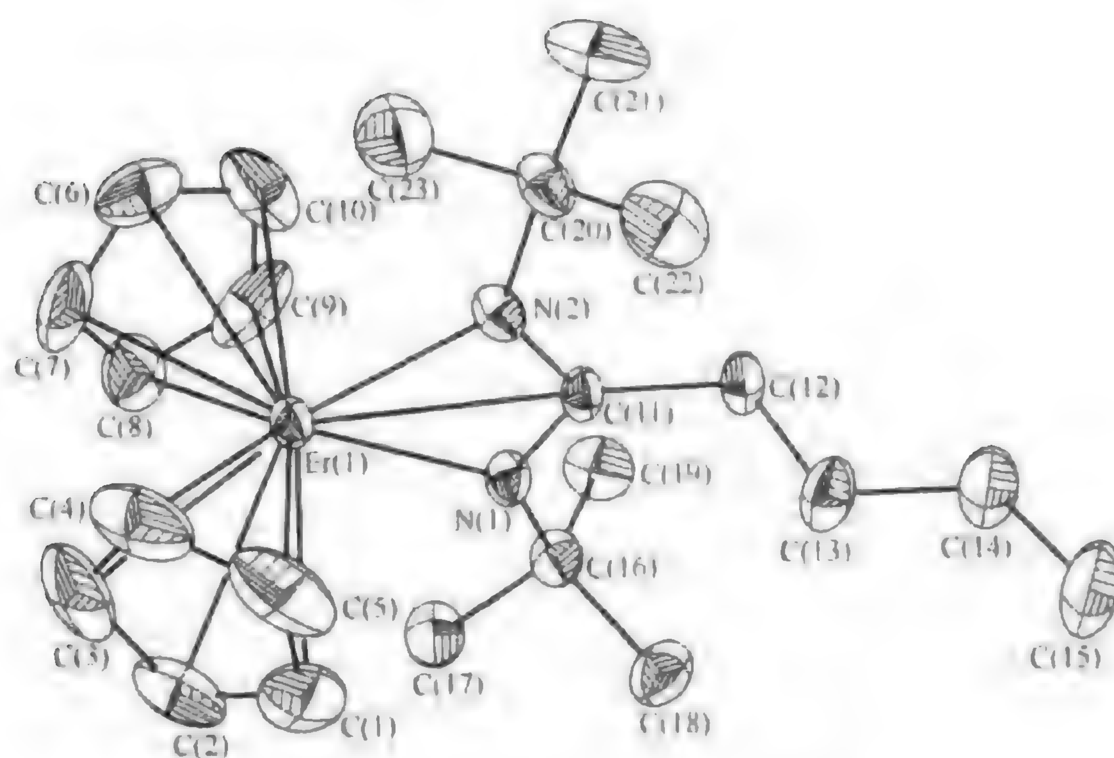


图 7-13　化合物(**7-77a**)的晶体结构

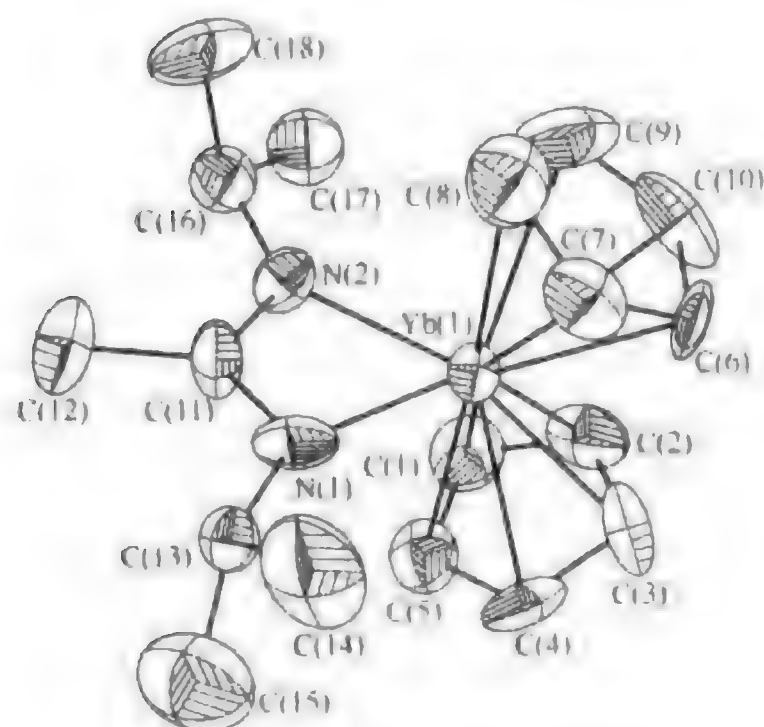
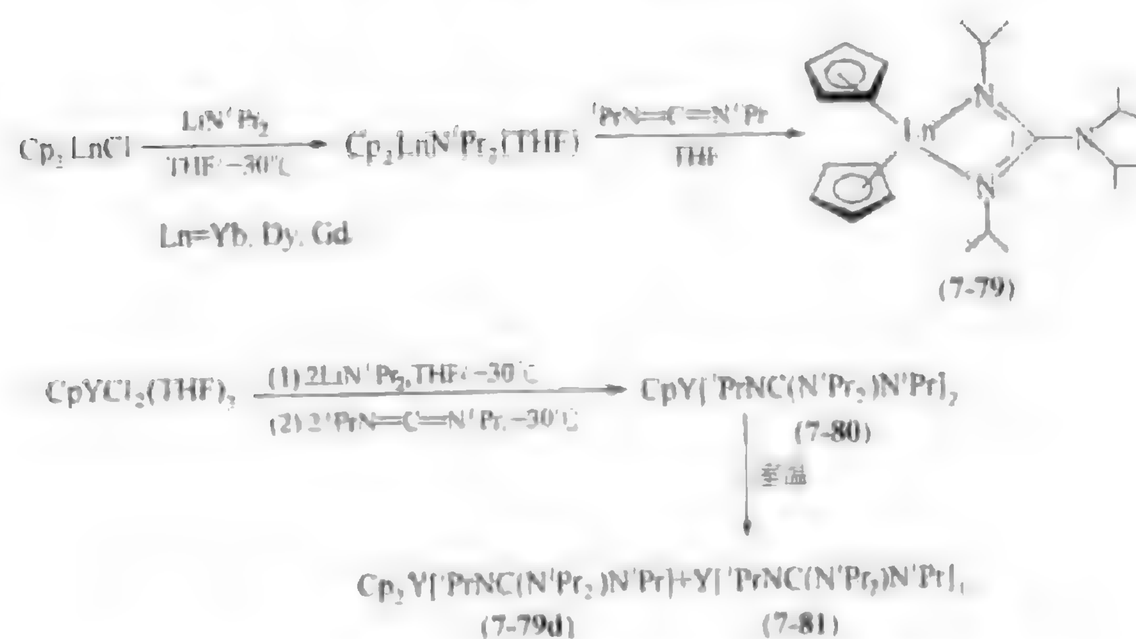


图 7-14　化合物(**7-78a**)的晶体结构



图式 7-37　二异丙基碳化二亚胺与稀土金属氨基化合物的反应

列二茂稀土金属氨基化合物与碳化二亚胺的反应，发现二异丙基碳化二亚胺能单分子插入 $Cp_2LnN^iPr_2$ 中的 Ln-N 键，生成胍基配合物(**7-79**)（图式 7-37）[illegible]。实验结果显示，该反应在甲苯中的反应速率明显比在四氢呋喃中快。这可以归结为反应过程中二异丙基碳化二亚胺是通过与稀土金属离子配位后而被活化的，由于四氢呋喃分子也能与稀土金属离子配位，这便影响了碳化二亚胺与稀土金属的作用，所以，导致了在甲苯中的反应速率比在四氢呋喃中快。

为了研究化合物的组成结构对碳化二亚胺插入 Ln-N 键的影响，还研究了一茂二氨基稀土金属配合物和二异丙基碳化二亚胺的反应。发现二异丙基碳化二亚胺可以同时插入一茂二氨基稀土金属配合物中的 2 个 Ln-N 键，形成双插入产物(**7-80**)。化合物(**7-80**)在受热情况下会慢慢歧化成(**7-79d**)和(**7-81**)。化合物(**7-79d**)和(**7-81**)分别得到了 X 射线单晶结构的表征（图 7-15 和图 7-16）。由图 7-15 和图 7-16 可以看出，这些胍基稀土金属配合物中的胍基配体也是以离域形式与稀土金属离子形成 η^2-螯合配位，胍基配体中的三个 N 原子与中心碳原子共面。迄今，稀土金属胍基配合物还报道不多，本研究结果为含茂基稀土金属胍基化合物的合成提供了一个新方法[97–100]。

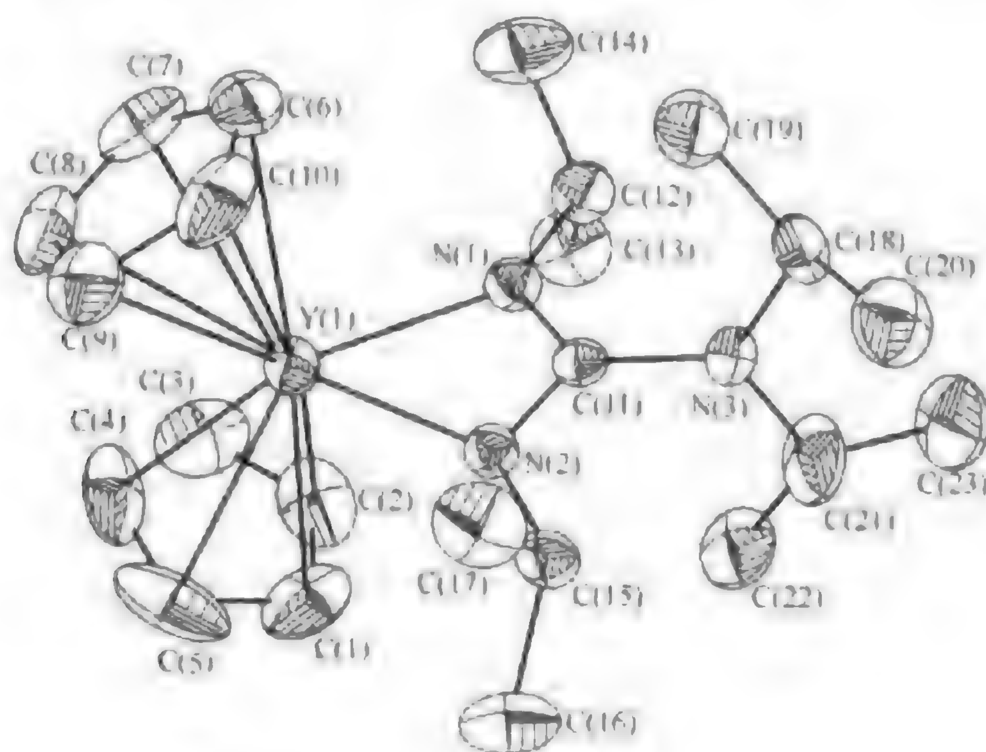


图 7-15　化合物(**7-79d**)的晶体结构

有意义的是，当异丙基碳化二亚胺与伯氨基稀土金属化合物反应时，所形成的插入产物会发生异构化反应，伴随 1,3-H 迁移反应的发生，胍基配体中与稀土金属离子成键的氮原子会发生改变（图式 7-38）。虽然人们早就断言，胍基与金属离子间的成键方式具有流变性，但这很少得到实验证明[illegible]。对于成键方式变化中会伴随 H 迁移，这尚属首次发现。推测这种异构化反应可能是源于立体排斥作用，因为构型转换后有利于中心金属周围配体间的相互排斥作用减小[illegible]。化合物(**7-83a**)和(**7-83b**)的晶体结构如图 7-17、图 7-18 所示。

芳香性氮杂环配体因稳定性好且成键方式丰富多变，是金属有机化学中最常见的重要配体类型之一。虽然含芳香性氮杂环配体的金属化合物的合成、结构、物理性质和化学性质已经得到广泛研究，但对于金属-杂环氮键插入反应却很少报道。在前面的研究工作中，笔者发现异硫氰酸苯酯能够插入稀土金属-吡唑基键。为了深入研究芳香性氮杂环配体稀土金属有机化合物的反应化学，二茂稀土金属咔唑基化合物与二异丙基碳化二亚胺的反应也被研究。结果显示，二异丙基碳化二亚胺也能插入 Ln-N 咔唑键，这是第一例碳化二亚胺插入稀

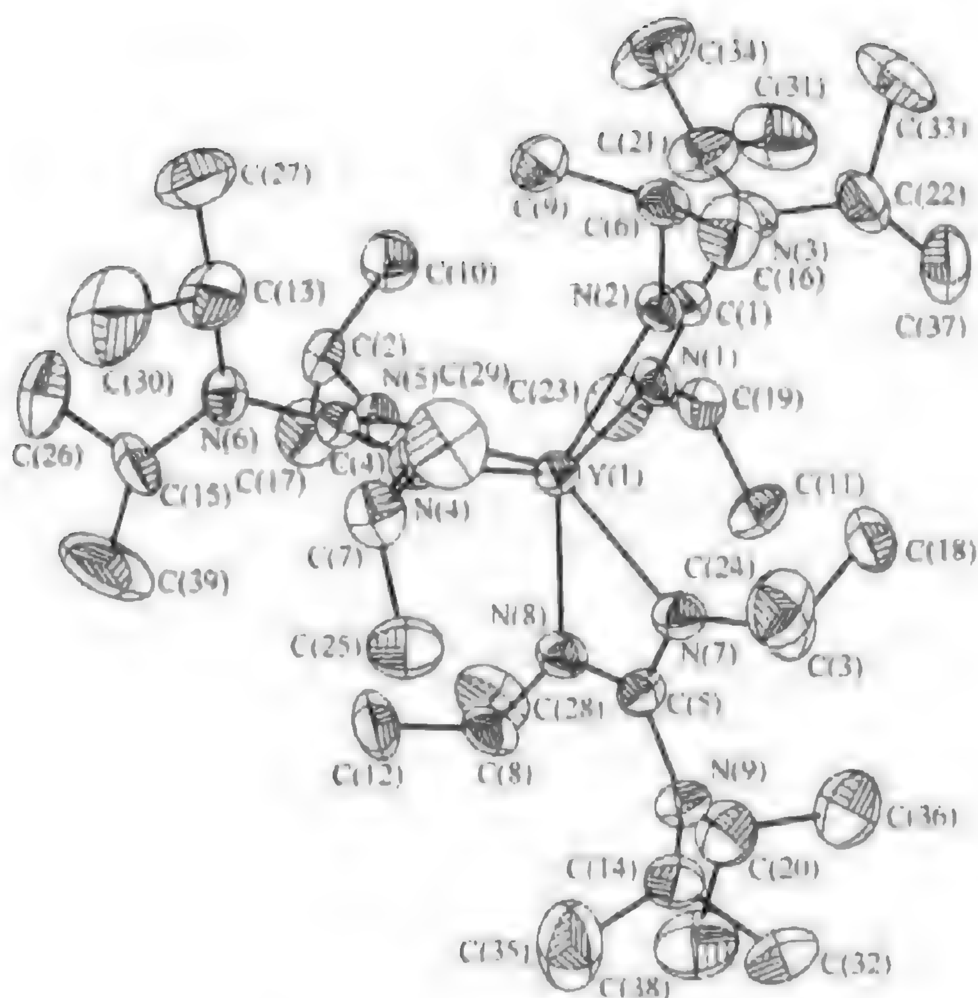
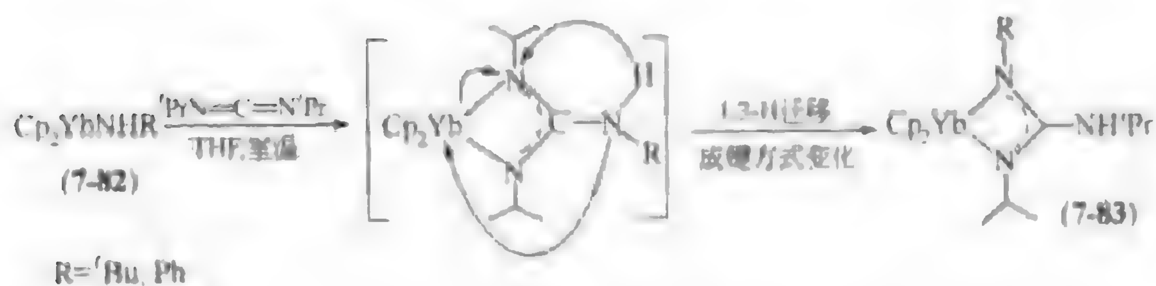


图 7-16 化合物(**7-81**)的晶体结构



图式 7-38 异丙基碳化二亚胺与伯氨基稀土金属化合物反应

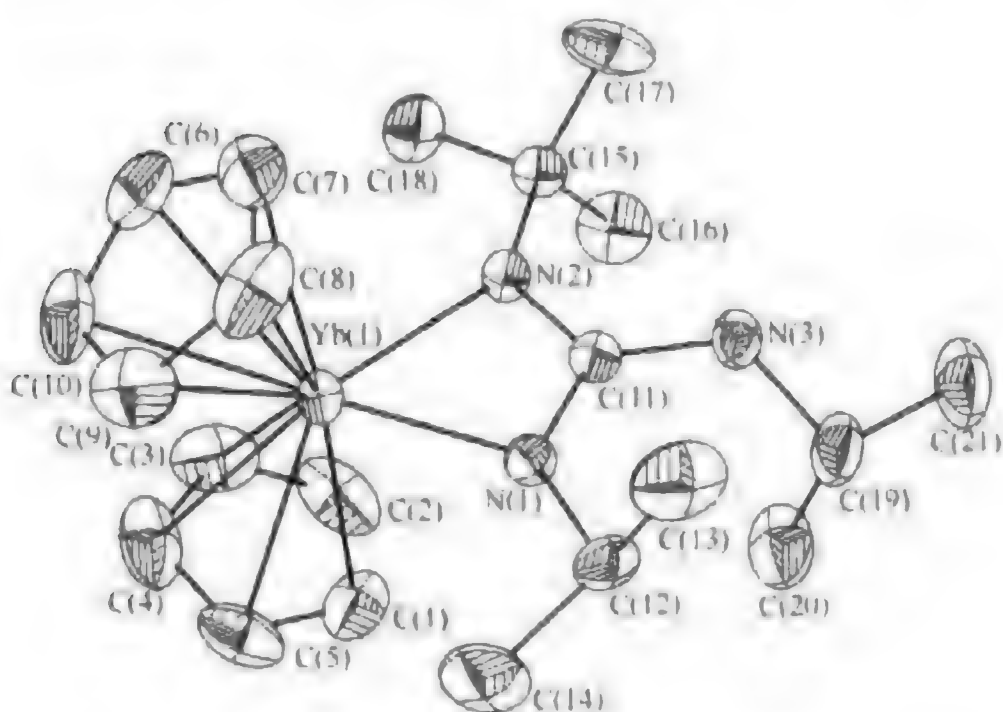


图 7-17 化合物(**7-83a**)的晶体结构

土金属-氮杂环键反应（图式 7-39）。但是，试图将二异丙基碳化二亚胺插入二茂稀土金属吡唑基化合物中的 Ln-N(η-吡唑)，没有成功，这意味着相同条件下 Ln-N(咔唑)键的反应活

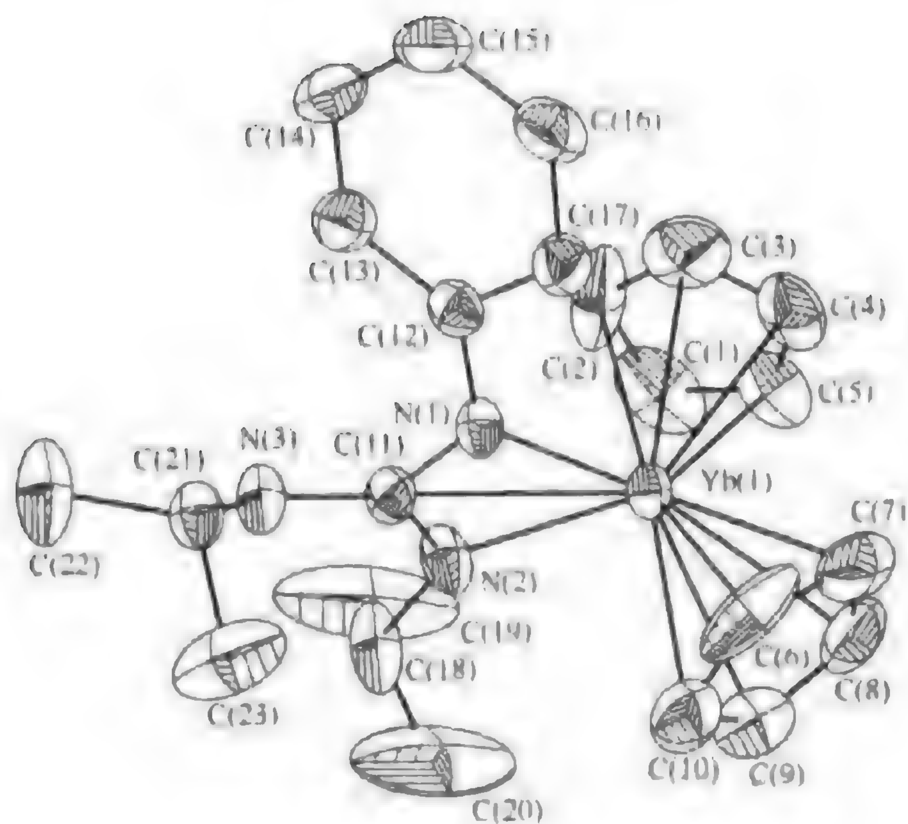
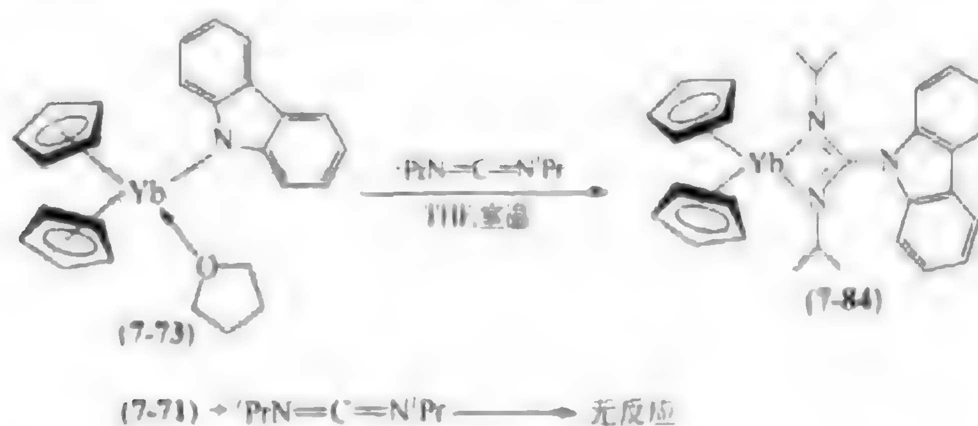


图 7-18 化合物(**7-83b**)的晶体结构

性较对应的 Ln-N(η-吡唑)高[12]。化合物(**7-84**)的晶体结构见图 7-19。



图式 7-39 碳化二亚胺插入稀土金属-氮杂环键的反应

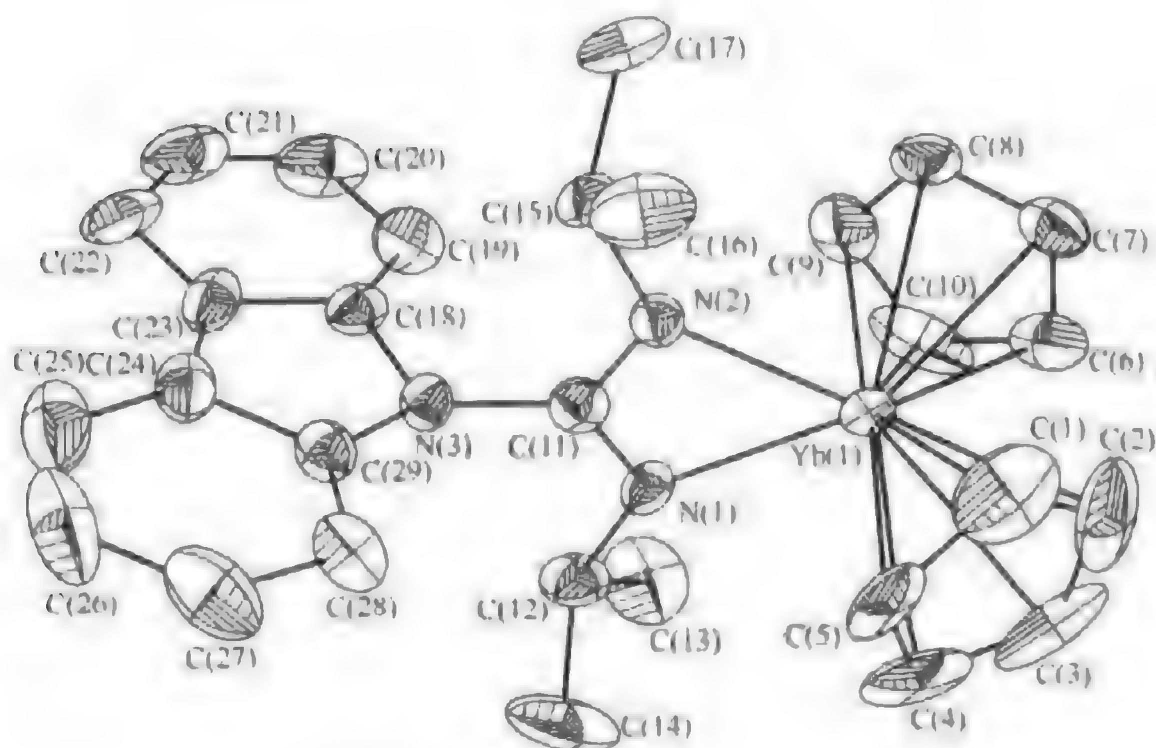


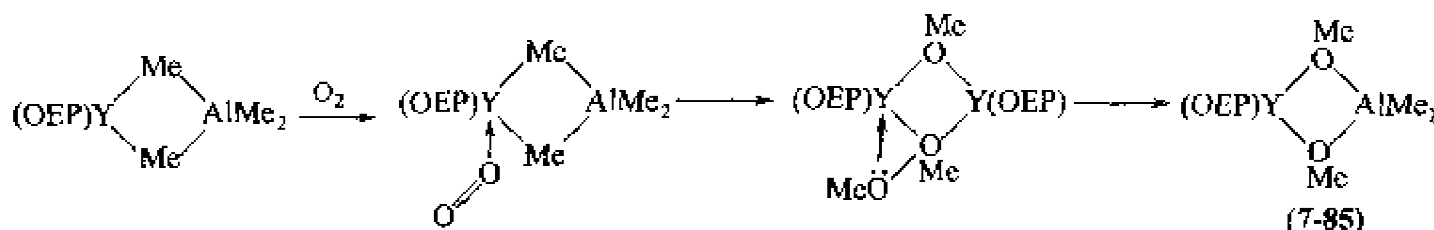
图 7-19 化合物(**7-84**)的晶体结构

7.6 氧插入稀土金属-硫键反应

7.6.1 氧插入稀土金属-硫 σ 键反应

选择性氧氧化有机硫配体中的配位硫原子是化学和生物化学中愈来愈受重视的研究课题。这主要是因为有机硫配体中的配位硫原子的氧化与许多重要的生命过程有关，如酶的氧化失活作用[103~106]。然而，迄今为止，这类研究主要局限于 d 区过渡金属烃硫基配合物，对于稀土金属烃硫基配合物的氧化反应研究还未见报道[107]。这显然与三方面的因素有关：一是尚未发现有天然稀土金属离子参与的生物氧化反应存在，缺乏研究的原动力[108]；二是由于稀土金属离子与 S 原子的成键能力较 O 原子和 N 原子弱，既不能直接竞争置换金属酶中烃硫基结合部上的 Ni^{2+}、Fe^{3+}、Co^{3+}、Cu^{2+} 等金属离子，又很难在有 O 与 N 配位原子存在的体系中与含硫有机配体形成竞争配位，易使人们片面理解为稀土元素在生物体内不会与蛋白质中某些含硫基质发生作用，从面忽视了研究这类反应的必要性和重要性；三是稀土金属离子的强亲氧性质使人们误解为用氧氧化稀土金属有机配合物容易造成有机配体解离，这也妨碍了研究工作的开展[1,6]。

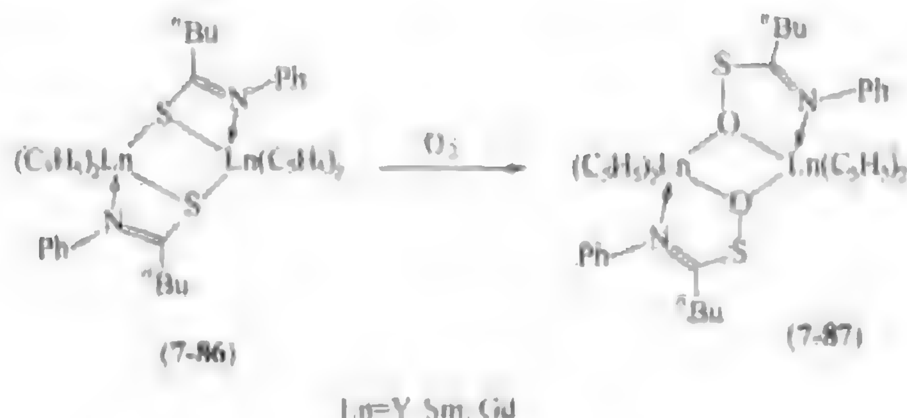
另一方面，虽然大家都知道稀土金属有机化合物对氧和水非常敏感，在处理这些化合物时易发生 O_2 氧化分解反应，但由于这些 O_2 氧化分解反应的选择性难控制，加之所形成的氧化产物溶解性差，又很难分离和表征，致使迄今对稀土金属有机化合物的氧化分解反应机理尚不清楚[1~6]。目前，惟一得到晶体结构表征的三价稀土金属有机化合物的 O_2 氧化产物是(OEP)Y(OMe)$_2$AlMe$_2$(**7-85**)，在该反应中，氧气选择性地氧化甲基配体，生成氧插入 Y-C σ键产物[109]（图式 7-40）。尚未见有稀土金属-杂原子键优先于稀土金属-碳键的选择性氧化反应发生[110~113]。由此产生的负面效应是，人们误认为氧化三价稀土金属有机化合物总是先断裂 Ln-C 键，从而忽视了研究稀土金属有机化合物对 O_2分子的选择性活化作用。如果能够设法探明某些稀土金属有机化合物发生氧氧化分解反应时的中间体的结构及其反应性质，这将有助于深入了解稀土金属有机化合物的结构与性质关系，并利用稀土金属有机化合物的氧敏感性质开发出一些有应用价值的新稀土金属化学反应。



图式 7-40 三价稀土金属有机化合物的氧化反应

最近，笔者课题组在研究异硫氰酸苯酯和 Cp_2Y^nBu 的反应时，由于系统漏气，意外地分离得到了首例 O 插入 Ln-S 键稀土金属有机配合物 [Cp_2Y(OSC(^{n}Bu)NPh)]$_2$ (**7-87a**)。为了证明该氧原子是来源于空气中的氧，合成了 [(C_5H_5)$_2$Ln(SC(^{n}Bu)NPh)]$_2$，并研究了它们在甲苯中的控制 O_2 氧化反应，发现在室温条件下，将化合物(**7-86**)的甲苯溶液置于氧气浓度为 200～300μl/L 的氮气环境中，它们会慢慢转化成对应的氧插入稀土金属-硫键产物(图式 7-41)。化合物(**7-87a**)和(**7-87b**)都得到了 X 射线单晶结构分析证明（图 7-20)。二者都为中心对称的二聚体结构。每个稀土金属离子分别与两个茂环、两个桥氧原子和一个氮原子配位，形成一个变形的三角双锥对称性结构，中心 Ln^{3+} 的形式配位数为 9。次磺酸基配

体通过O原子而不是通过常见的S原子与金属成键，这可能是稀土金属离子的强亲氧性和强亲电性所致。



图式 7-41 氧插入稀土金属-硫键产物的获得

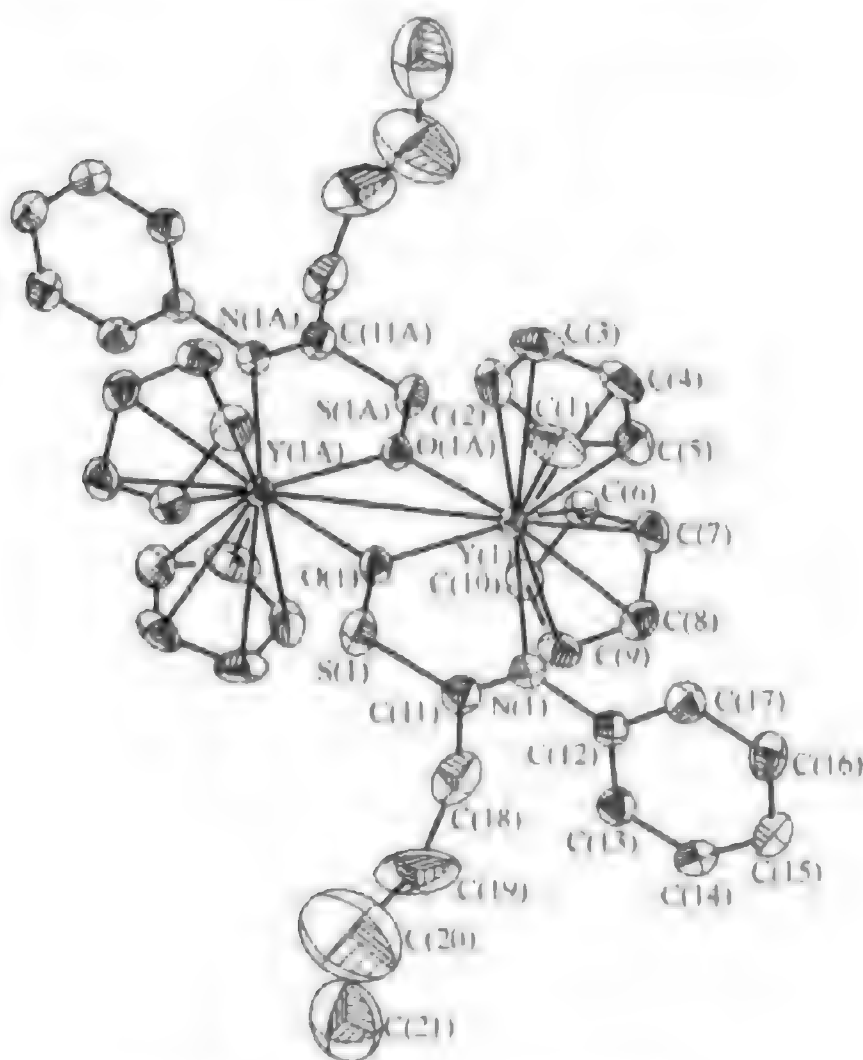
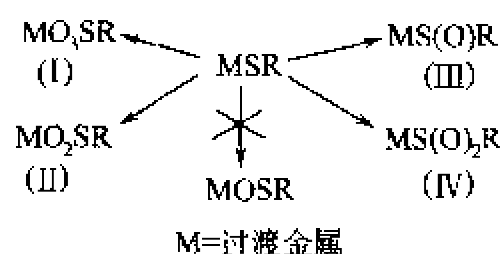


图 7-20 化合物(**7-87a**)的晶体结构

尽管烃硫基配合物的氧化反应在d区过渡金属化学中得到了广泛的研究，但对于单氧插入M-S键产物在以前还从未分离得到。用三线态的O_2分子氧化d区过渡金属烃硫基化合物，通常只能分离得到亚磺酸基配合物$MS(O)_2R$[或$MOS(O)R$]或磺酸基配合物MO_3SR[114~120]（图式7-42）；而次磺酸基配合物通常只能用单线态的氧气分子或过氧化物作氧化剂，才能分离得到，且这些次磺酸基金属配合物都是通过S原子与中心金属配位的[114~116,121~123]。上述氧插入稀土金属-硫键反应的发现不仅宣告用稀土金属离子促进有机硫配体氧化是可行的，而且还表明稀土金属离子促进有机硫配体氧化的选择性与d区过渡金属明显不同。

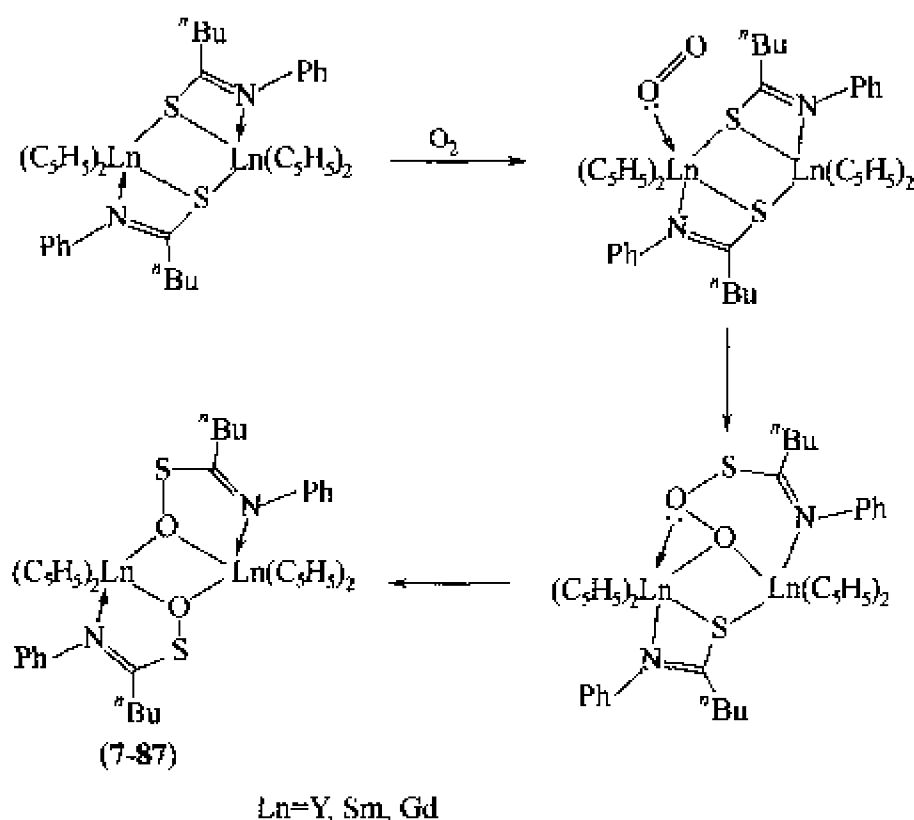
稀土金属-杂原子键能优先于稀土金属-碳键被氧化，在稀土金属有机化学中尚属首次发现，这也从新的角度验证了钱长涛教授和聂崇实教授的早期发现，即在一定条件下，Ln-Cp



图式 7-42　过渡金属烃硫基化合物用三线态的 O_2 分子氧化的产物

键对纯氧分子是稳定的[124]。从而进一步阐明空气敏感稀土金属有机化合物的氧化分解机理并不完全像人们原来所推测的那样简单，预示着在限定条件下用稀土金属有机化合物活化 O_2 分子是可行的，稀土金属有机化合物对 O_2 敏感的弱点有时也是其潜在的可利用价值所在。

化合物（**7-87**）的生成机理目前还不清楚，推测可能是通过图式 7-43 所示反应过程产生的，即 O_2 首先与具有 Lewis 酸性的 Ln^{3+} 离子配位，被活化；然后，经由四中心四电子的 σ 键转换过程[125]，插入稀土金属-硫键，形成过氧硫配体中间体。最后，来自另一个烃硫基配体的硫原子对过氧硫配体上的氧原子的亲核进攻，导致 O-O 键的断裂，快速完成分子内的氧原子转移，生成化合物(**7-87**)。类似的反应机理在氧插入金属-烷基键反应中已被证实[109,126~128]。



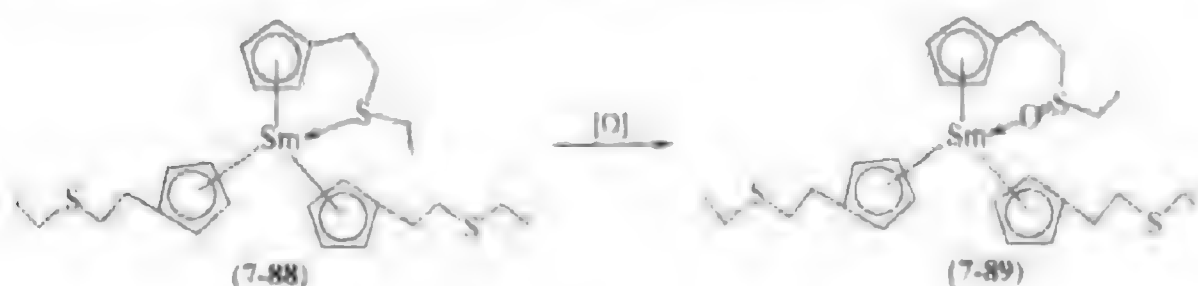
图式 7-43　化合物(**7-87**)的生成机理

7.6.2　氧插入 Ln←S 配位键反应

受上述研究成果的鼓励和启发，笔者进一步设计研究了 $Cp_3^{Th}Sm$ 的控制氧化。其所以选择乙硫基乙基取代环戊二烯基稀土金属有机化合物作为选择性 O_2 氧化硫醚反应的靶向分子，主要是出于以下几个方面的分析考虑。①硫醚氧化是生物化学[129~132]、环境化学[133~136]及工业生产[137~141]中的一类非常重要的反应。硫醚氧化反应不仅存在于诸多重要的生命过程中，而且在有机合成中也具有很重要的用途。但目前的研究重点主要集中在 d 区过渡金属促进的硫醚氧化反应上。尽管也有少量的研究成果表明 Ce(Ⅳ)离子是氧氧化硫醚成为硫酮的高效催化剂，但其催化氧化活性是来源于 Ce(Ⅳ)离子的氧化性质，而非通过配位方式活化

硫原子或O_2分子[12,13]。目前，基于三价稀土金属离子配位催化的硫醚O_2氧化反应研究还没有文献报道。②直链硫醚稀土金属配合物非常不稳定，在溶液中配位的硫醚易发生解离(脱配合)，不适宜进行反应性质研究[7,13,14]。最近，在合成乙硫基乙基取代环戊二烯基稀土金属有机化合物时发现，将直链硫醚连接在环戊二烯基环上后，可以有效地增加硫原子与稀土金属离子配位的稳定性，即便在极性溶剂THF溶液中，这种螯合配位作用仍能稳定存在[16]，推测它们可能是研究稀土金属促进配位硫原子氧氧化反应的理想靶向分子。③在$Cp_3^{Th}Sm$分子中，同时存在Sm←：S配位键和Sm-(η-Cp)π键两个可被氧化的反应活性位，这将有利于考察空气敏感稀土金属有机化合物发生氧氧化反应的选择性。

在室温下，将$Cp_3^{Th}Sm$的甲苯溶液置于氧气浓度大约为250μL/L的手套箱中，反应两周后，将该反应混合物浓缩结晶，得到单氧化反应产物$Cp_2^{Th}[C_5H_4CH_2CH_2S(O)CH_2CH_3]Sm$ (**7-89**)(图示7-44)，产率为35%。从化合物(**7-89**)的晶体结构(图7-21)可以看出，控制O_2氧化过程中，$Cp_3^{Th}Sm$中一个侧链硫醚取代基被氧化为硫酮取代基，Ln-C(η-Cp^{Th})π键没有发生断裂，氧化反应仅发生在与稀土金属离子存在螯合配位的硫原子上。螯合配位的硫原子能比茂环配体优先被氧化，这在稀土金属有机化学中尚属首次发现。这为功能取代环戊二烯基稀土金属有机化合物中硫醚取代基的转化找到了一种新方法。



图式 7-44　化合物(**7-89**)的制备

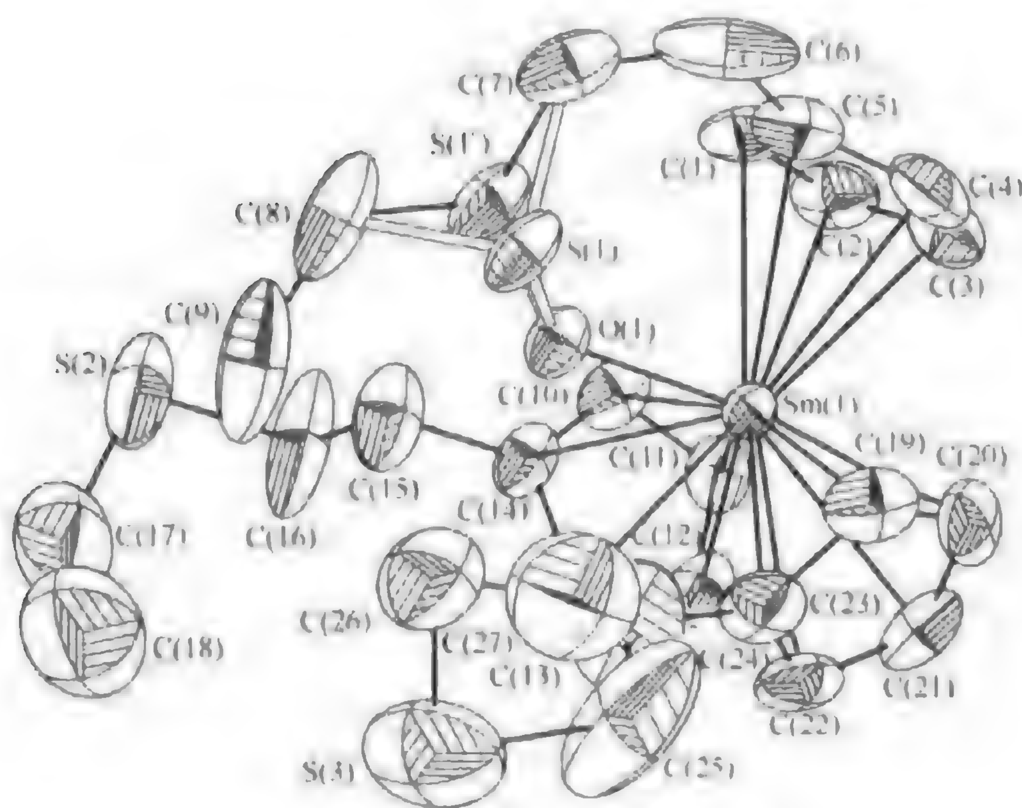


图 7-21　化合物(**7-89**)的晶体结构

试图通过提高氧气浓度和延长反应时间的方法，进一步氧化化合物(**7-89**)中其他两个非配位侧链硫原子，但都没有成功。这表明该氧化反应可能是通过配位催化反应机理而不是经

过常见的硫阳离子自由基中间体进行的[136,137]。由于配位饱和的限制，化合物(**7-89**)中仅有一个侧链硫原子能形成分子内螯合配位，而另外两个游离的侧链硫原子在反应过程中又无法与硫酮取代基形成竞争螯合配位，不能被活化，所以，结果只有一个侧链硫原子被 O_2 氧化。由此可见，分子内螯合配位作用对配位硫醚硫原子的氧氧化反应起到了非常关键的作用。

化合物(**7-89**)是第一个硫酮取代环戊二烯基稀土金属有机配合物，该硫酮官能团通过氧原子与中心稀土金属离子配位。据笔者所知，这也是稀土金属有机化学中首例基于取代环戊二烯基的侧基选择性官能团氧化反应。这表明在合适的实验条件下，稀土金属有机配合物中的硫醚官能团可以选择性地发生转换反应。众所周知，许多功能取代环戊二烯基 d 区过渡金属有机配合物中的侧基可以发生选择性转化反应，为取代茂基 d 区过渡金属衍生物提供了一条非常重要的合成途径[147]。但迄今为止，很少有用该方法制备取代茂基稀土金属有机衍生物的研究报道[148]。究其原因是，稀土金属离子与配体之间的成键较弱，在普通茂环修饰反应条件下易导致其他配体发生解离[149~151]。因此，在制备功能取代环戊二烯基稀土金属有机化合物时，基本都是遵循先合成取代环戊二烯，再利用该取代环戊二烯（或者其金属盐）与稀土金属化合物反应合成目标化合物的原则[6,80,152~154]。这种修饰茂环方法的缺乏，已严重制约了茂基稀土金属有机化学的发展。上述选择性侧链硫原子氧化反应的发现对于开展外围修饰茂基稀土金属有机化合物的研究将产生一定的启发意义。

另外，这也是迄今发现的活性最高的金属催化 O_2 氧化硫醚反应。在 d 区过渡金属配合物促进的硫醚氧化反应中，往往需要较高的氧气浓度和较高的反应温度，有时甚至还要有还原剂的参与[142,143,155,156]。而笔者的实验结果表明，用稀土金属有机化合物促进的硫醚氧氧化反应能在室温条件下发生，并且仅需要极低的氧气浓度（200～300μl/L），不需要还原剂。

空气敏感稀土金属有机化合物的控制氧氧化反应是稀土金属有机化学中最具挑战性的研究课题之一。上述这些新型氧插入反应的成功发现，不仅表明控制氧化稀土金属有机化合物是可行的，而且还意味着稀土金属离子在促进有机硫配体氧化方面有许多鲜为人知的独特作用。借助配体内其他成键作用（如 Ln-O(N) σ 键或配位键），在生物体内获得 Ln←：S 配位键或 Ln-S σ 键作用是有可能实现的。稀土金属离子的某些生物效应是否就是来源与这种独特的配体氧化性质和成键性质呢？这将是一项非常值得研究的课题。

7.7 展望

从上述反应实例可以看出，稀土金属有机化合物具有广泛的独特反应性质，在活化不饱和有机分子和 O_2 分子方面存在巨大的发展潜力，通过稀土金属有机化合物的插入反应研究可以揭示一些新金属有机计量反应和催化反应，为有机合成中 C-C 键、C-N 键和 C-S 键等的形成提供新方法。氧插入稀土金属-硫键反应的发现则对稀土元素的生物效应形成机制研究提供了一些新参考。可以预测，随着大量新的稀土金属有机化合物的合成和一些新反应体系的实现，将会有越来越多新型稀土金属插入反应被发现，由此将推动稀土金属有机插入反应在有机合成和催化中的应用稳步发展。

致谢 感谢国家自然科学基金和教育部跨世纪优秀人才基金对本工作的大力支持。

参 考 文 献

1 Marks T J，Fragala I L．Eds Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry．Reidel：Dordrecht，1985．414
2 Evans W J．J Organomet Chem，1983，250：217
3 Schumann H．Angew Chem Int Ed Engl，1984，23：474
4 Evans W J．Polyhedron，1987，6：803
5 Molander G A．Chem Rev，1992，92：29
6 Schumann H，Meese-Marktscheffel J A，Esser L．Chem Rev，1995，95：865
7 Ephritikhine M．Chem Rev，1997，97：2193
8 Evans W J，Drummond D K，Bott S G，Atwood J L．Organometallics，1986，5：2389
9 Evans W J，Drummond D K．J Am Chem Soc，1986，108：7440
10 Evans W J，Drummond D K，Chamberlain L R，Doedens R J，Bott S G，Zhang H，Atwood J L．J Am Chem Soc，1988，110：4983
11 Clair M A，Santarsiero B D，Bercaw J E．Organometallics，1989，8：17
12 Evans W J，Seibel C A，Ziller J W．Inorg Chem，1998，37：770
13 Li H R，Yao Y M，Shen Q，Weng L H．Organometallics，2002，21：2529
14 Mao L，Shen Q，Xue M，Sun J．Organometallics，1997，16：3711
15 Shapiro P J，Henling L M，Marsh R E，Bercaw J E．Inorg Chem，1990，29：4560
16 Bercaw J E，Davies D L，Wolczanski P T．Organometallics，1986，5：443
17 Obora Y，Ohta T，Stern C L，Marks T J．J Am Chem Soc，1997，119：3745
18 Li Y，Fu P F，Marks T J．Organometallics，1994，13：439
19 Li Y，Marks T J．J Am Chem Soc，1996，118：9295
20 Arredondo V M，McDonald F E，Marks T J．J Am Chem Soc，1998，120：4871
21 Arredondo V M，McDonald F E，Marks T J．Organometallics，1999，18：1949
22 Gagné M R，Marks T J．J Am Chem Soc，1989，111：4108
23 Gagné M R，Stern C L，Marks T J．J Am Chem Soc，1992，114：275
24 Gagné M R，Nolan S P，Marks T J．Organometallics，1990，9：1716
25 Gilbert A T，Davis B L，Emge T J，Broene R D．Organometallics，1999，18：2125
26 Tian S，Arredondo V M，Stern C L，Marks T J．Organometallics，1999，18：2568
27 Gagné M R，Brard L，Conticello V P，Giardello M A，Stern C L，Marks T J．Organometallics，1992，11：2003
28 Giardello M A，Conticello V P，Brard L，Gagné M R，Marks T J．J Am Chem Soc，1994，116：10241
29 Arredondo V M，Tian S，McDonald F E，Marks T J．J Am Chem Soc，1999，121：3633
30 Li Y，Marks T J．Organometallics，1996，15：3770
31 Li Y，Marks T J．J Am Chem Soc，1996，118：707
32 Zhou X G，Ma H Z，Huang X Y，You X Z．J Chem Soc Chem Commun，1995，2483
33 Zhou X G，Huang Z E，Cai R F，Zhang L B，Zhang L X，Huang X Y．Organometallics，1999，18：4128
34 Zhou X G，Ma W W，Huang Z E，Cai R F，You X Z，Huang X Y．J Organomet Chem，1997，545～546：309
35 Zhou X G，Zhang L B，Yuan R Y，Zhang L X，Cai R F，Weng L H．Chinese Sci Bull，2001，46：723
36 Zhou X G，Huang Z E，Cai R F，Zhang L B，Liu Y J．Synth React Inorg Met-Org Chem，2000，30：649
37 周锡庚．未发表的结果
38 Evans W J，Ulibarri T A，Ziller J W．Organometallics，1991，10：134
39 Kraut S，Magull J，Schaller U，Karl M，Harms K，Dehnicke K Z．Anorg Allg Chem，1998，624：1193
40 Jones C，Junk P C，Leary S G，Smithies N A．J Chem Soc Dalton Trans，2000，3186
41 Cole M L，Jones C，Junk P C．New J Chem，2002，26：89
42 Tidwell T T．Ketenes．John Wiley & Sons Inc．1995
43 Lindner E，Berke H Z．Naturforsch，1974，29：275

44 Ungvary F. J Chem Soc Chem Commun, 1984, 824
45 Azam K A, Deeming A J, Rothwell I P. J Chem Soc Dalton Trans, 1981, 91
46 Gambarotta S, Strologo S, Floriani C, Villa A C, Guastini C. Inorg Chem, 1985, 24: 654
47 Blandy C, Gervais D. Inorg Chim Acta, 1981, 47: 197
48 Vuitel L, Jacot-Guillarmod A. Synthesis, 1972, 608
49 Blandy C, Hliwa M C R. Seances Acad Sci Ser 2, 1983, 296: 51
50 Herrmann W A, Kuesthardt U, Ziegler M L, Zahn T, Angew Chem Int Ed Engl, 1985, 24: 860
51 Kuesthardt U, Herrmann W A, Ziegler M L, Zahn T, Nuber B. J Organomet Chem, 1986, 311: 163
52 Kolomnikov I S, Koreshkov Y D, Lobeeva T S, Vol'pin M E. Izv Akad Nauk SSSK Ser Khim, 1972, 1181
53 Bucheister A, Klemarczyk P, Rosenblum M. Organometallics, 1982, 1: 1679
54 Wright M E, Nelson G O, Glass R S. *Organometallics*, 1985, 4: 245
55 Chen L S, Lichtenberg D W, Robinson P W, Yamamoto Y, Wojcicki A. Inorg Chim Acta, 1977, 25: 165
56 Angelici R J, Gingerich R G W. Organometallics, 1983, 2: 89
57 Goldschmidt Z, Antebi S, Cohen D, Goldberg I. J Organomet Chem, 1984, 273: 347
58 Mckenna M, Wright L L, Miller D J, Tanner L, Haltiwanger R C, DuBois M R. J Am Chem Soc, 1983, 105: 5329
59 Mills O S, Redhouse A D. J Chem Soc Chem Commun, 1966, 444
60 Arce A J, Deeming A J. J Chem Soc Chem Commun, 1982, 364
61 Hong P, Sonogashira K, Hagihara N. Nippon Kagaku Zasshi, 1968, 89: 74
62 Hong P, Sonogashira K, Hagihara N. Tetrahedrron Lett, 1971, 1105
63 Kinugasa K, Agawa T. Organomet Chem Synth, 1972, 1: 427
64 Geoffroy G L, Bassner S L. Adv Organomet Chem, 1988, 28: 1
65 张春梅，周锡庚．未发表的结果
66 Zhou X G, Wu Z Z, Jin Z S. J Organomet Chem, 1992, 431: 289
67 Evans W J, Dominguez R, Hanusa T P. Organometallics, 1986, 5: 1291
68 Imamura H, Nishimura K, Sumioki K, Fujimoto M, Sakata Y. Chem Lett, 2001, 450
69 Lappert M F, Prokai B. Adv Org Chem, 1967, 5: 225
70 Braunstein P, Nobel D. Chem Rev, 1989, 89: 1927
71 Evans W J, Forrestal K J, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1998, 120: 9273
72 Zhou X G, Zhang L B, Zhu M, Cai R F, Weng L H, Huang Z X, Wu Q J. Organometallics, 2001, 20: 5700
73 周锡庚．未发表的研究结果
74 Cotton S A. Coord Chem Rev, 1997, 160: 93
75 Gambarotta S, Strologo S, Floriani C, Chiesi Villa A, Guastini C. Inorg Chem, 1985, 24: 654
76 Lai R, Mabille S, Croux A, Bot S L. Polyhedron, 1991, 10: 463
77 Koschmieder S U, Wilkinson G, Hussain-Bates B, Hursthouse M B. J Chem Soc Dalton Trans, 1992, 19
78 Mao L, Shen Q, Xue M, Sun J. Organometallics, 1997, 16: 3711
79 Zhang J, Cai R F, Weng L H, Zhou X G. Organometallics, 2003, 22: 5385
80 Arndt S, Okuda J. Chem Rev, 2002, 102: 1953
81 Hong S W, Tian S, Metz M V, Marks T J. J Am Chem Soc, 2003, 125: 14768
82 Ryu J S, Li G Y, Marks T J. J Am Chem Soc, 2003, 125: 12584
83 Hong S W, Marks T J. J Am Chem Soc, 2003, 124: 7886
84 Kawaoka A M, Douglass M R, Marks T J. Organometallics, 2003, 22: 4630
85 Douglass M R, Stern C L, Marks T J. J Am Chem Soc, 2001, 123: 10221
86 张杰，蔡瑞芳，周锡庚．未发表的结果
87 Barker J, Kilner M. Coord Chem Rev, 1994, 133: 219
88 Edelmann F T. Coord Chem Rev, 1994, 137: 403
89 Bailey P J, Pace S. Coord Chem Rev, 2001, 214: 91

90 Kondo H, Yamaguchi Y, Nagashima H. J Am Chem Soc, 2001, 123: 500
91 Schmidt J A R, Arnold J. Chem Commun, 1999: 2149
92 Coles M P, Swenson D C, Jordan R F. Organometallics, 1997, 16: 5183
93 Luo Y J, Yao Y M, Shen Q, et al. J Organomet Chem, 2002, 662 (1~2): 144
94 Zhang J, Ruan R Y, Shao Z H, Cai R F, Weng L H, Zhou X G. Organometallics, 2002, 21: 1420
95 张杰，蔡瑞芳，周锡庚. 未发表的结果
96 Zhang J, Cai R F, Weng L H, Zhou X G. J Organomet Chem, 2003, 472: 94
97 Luo Y J, Yao Y M, Shen Q, et al. Eur J Inorg Chem, 2003, 2: 318
98 Lu Z, Yap G P A, Richeson DS. Organometallics, 2001, 20: 706
99 Giesbrecht G R, Whitener G D, Arnold J. J Chem Soc Dalton Trans, 2001: 923
100 Zhou Y, Yap G P A, Richeson D S. Organometallics, 1998, 17: 4387
101 Mullins S M, Duncan A P, Bergman R G, Arnold J. Inorg Chem, 2001, 40: 6952
102 张杰，蔡瑞芳. 周锡庚. 未发表的结果
103 Hay R W. Bioinorganic Chemistry. New York: Horwood, 1984. 165
104 Deutsch E, Root M J, Nosco D L. Adv Inorg Bioinorg Mech, 1982, 1: 269
105 Grapperhaus C A, Darensbourg M Y. Acc Chem Res, 1998, 31: 451
106 Marr A C, Spencer D J E, Schröder M. Coord Chem Rev, 2001, 219~221: 1055
107 Nief F. Coord Chem Rev, 1998, 180: 13
108 Ni J Z. Bioinorganic Chemistry of lanthanides. Beijing: Science Press, 1995
109 Schaverien C J, Orpen A G. Inorg Chem, 1991, 30: 4968
110 Adam M, Massarweh G, Fischer R D. J Organomet Chem, 1991, 405: C33
111 Evans W J, Grate J W, Bloom I, Hunter W E, Atwood J L. J Am Chem Soc, 1985, 107: 405
112 Berg D J, Burns C J, Andersen R A, Zalkin A. Organometallics, 1989, 8: 1865
113 Deacon G B, Gatehouse B M, White P A. Polyhedron, 1989, 8: 1983
114 Buonomo R M, Font I, Maguire M J, Reibenspies J H, Tuntulani T, Darensbourg M Y. J Am Chem Soc, 1995, 117: 963
115 Farmer P J, Verpeaux J N, Amatore C, Darensbourg M Y, Musie G. J Am Chem Soc, 1994, 116: 9355
116 Font I, Buonomo R, Reibenspies J H, Darensbourg M Y. Inorg Chem, 1993, 32: 5897
117 Heinrich L, Li Y, Vaissermann J, Chottard G, Chottard J C. Angew Chem Int Ed, 1999, 38: 3526
118 Mirza S A, Day R O, Maroney M J. Inorg Chem, 1996, 35: 1992
119 Farmer P J, Solouki T, Mills D K, Soma T, Russell D H, Reibenspies J H, Darensbourg M Y. J Am Chem Soc. 1992, 114: 4601
120 Noveron J C, Olmstead M M, Mascharak P K. J Am Chem Soc, 2001, 123: 3247
121 Grapperhaus C A, Darensbourg M Y, Sumner L S, Russell D H. J Am Chem Soc, 1996, 118: 1791
122 Grapperhaus C A, Maguire M J, Tuntulani T, Darensbourg M Y. Inorg Chem, 1997, 36: 1860
123 Galvez C, Ho D G, Azod A, Selke M. J Am Chem Soc, 2001. 123: 3381
124 吴天明，钱长涛，聂崇实. 无机化学学报，1993, 9: 427
125 Schaverien C J. Adv Organometal Chem, 1994, 36: 283
126 Lubben T V, Wolczanski T P. J Am Chem Soc, 1987, 109: 121
127 Cleaver W M, Barron A R. J Am Chem Soc. 1989, 111: 8966
128 Han R, Parkin G. J Am Chem Soc, 1990, 112: 3662
129 Bolm C. Med Res Rev, 1999, 19: 348
130 Roediger W E W, Moore J, Babidge W. Digest Dis Sci, 1997, 42: 1571
131 Pfennig N. Ann Rev Microbiol, 1993, 47: 1
132 Sivasubramanian V K, Ganesan M, Rajagopal S, Ramaraj R. J Org Chem, 2002, 67: 1506
133 Parsons M B, Bird D K, Einaudi M T, Alpers C N. App Geochem, 2001, 16: 1567
134 Niesen T P, De Guire M R. J Electroceram. 2001, 6: 169

135 Suzuki I. Biotechnol Adv, 2001, 19: 119
136 Burgess J E, Parsons S A, Stuetz R M. Biotechnol Adv, 2001, 19: 35
137 Harrup M K, Hill C L. J Mol Catal A: Chem, 1996, 106: 57
138 Kuwata S, Hidai M. Coord Chem Rev, 2001, 213: 211
139 Kotrba P, Ruml T. Collect Czech Chem Commun, 2000, 65: 1205
140 Huynh M H V, Witham L M, Lasker J M, Wetzler M, Mort B, Jameson D L, White P S, Takeuchi K J. J Am Chem Soc, 2003, 125: 308
141 Boring E, Geletii Y V, Hill C L. J Am Chem Soc, 2001, 123: 1625
142 Riley D P, Smith M R, Correa P E. J Am Chem Soc, 1988, 110: 177
143 Lai S, Lepage C J, Lee D G. Inorg Chem, 2002, 41: 1954
144 Ciampolini M, Mealli C, Nardi N. J Chem Soc Dalton Trans, 1980, 376
145 Heeres H J, Meetsma A, Teuben J H. J Organomet Chem, 1991, 414: 351
146 Zhou X G, Zhang L X, Zhang C M, Zhang J, Zhu M, Cai R F, Huang Z E, Huang Z X, Wu Q J. J Organomet Chem, 2002, 655: 120
147 Cuenca T, Royo P. Coord Chem Rev, 1999, 195: 447
148 Schumann H, Heim A, Demtschuk J, Mühle S H. Organometallics, 2003, 22: 118
149 Evans W J, Brady J C, Ziller J W. J Am Chem Soc, 2001, 123: 7711
150 Arndt S, Spaniol T P, Okuda J. Organometallics, 2003, 22: 775
151 Booij M, Meetsma A, Teuben J H. Organometallics, 1991, 10: 3246
152 Muller C, Vos D, Jutzi P. J Organomet Chem, 2000, 600: 127
153 Fedushkin I L, Dechert S, Schumann H. Organometallics, 2000, 19: 4066
154 Wang B, Deng D L, Qian C T. New J Chem, 1995, 19: 515
155 Pacheco A, James B R, Rettig S J. Inorg Chem, 1999, 38: 5579
156 Srivastava R S. Appl Organomet Chem, 2001, 15: 769

第8章　稀土金属有机配合物的还原反应

8.1　引言

在镧系元素中，易得的二价铕、二价镱及二价钐元素提供了非常丰富而且特殊的还原反应性[1,2]，而它们的反应活性顺序为 $Eu^{2+}(4f^7) < Yb^{2+}(4f^{14}) < Sm^{2+}(4f^6)$[3]。自 1964 年 E. O. Fisher 报道含环戊二烯基及环辛四烯基二价稀土金属有机配合物的合成以来[4,5,6]，已经发现二价铕、二价镱及二价钐的化合物具备多方面的反应性能，如对有机及无机化合物的还原反应、催化烯烃聚合反应性能等[7,8]。

由于二价钐的强还原性及较大的离子半径，二价钐配合物化学发展较晚，直到 1981 年由原子蒸气法合成第一个经结构证明的二价钐配合物 $Cp_2^*Sm(THF)_2$[9]。1980 年 Kagan 等人发现 $SmI_2(THF)_x$、$YbI_2(THF)_x$ 的合成方法以后[10]，提供了二价稀土金属有机配合物最简便的合成方法，随后发现了 $SmI_2(THF)_x$ 作为还原剂在有机合成中具有广泛的应用[11]。同时又发现了二价稀土金属有机配合物作为还原剂可以用于一些特殊的化学转化过程中。

随着现代实验室条件的改善及技术的发展，一些原来只能在溶液中观察到的二价稀土金属离子 Tm^{2+}、Nd^{2+}、Dy^{2+} 的碘化物被合成，并经单晶 X 射线衍射确定结构[12]。随后，三价稀土金属有机配合物在碱金属存在下，还原得到非经典二价稀土金属有机配合物相继被报道[13,14,15]，从而促进了稀土金属有机化学的研究。

直到 1991 年，稀土金属有机配合物的还原反应研究，主要集中于二价稀土金属有机配合物，Evans 等人合成并确定一直被认为难以合成的 Cp_3^*Sm（$Cp^*=C_5Me_5$）的结构及随后报道的三价立体位阻配合物的反应性研究，开辟了一个崭新的三价稀土金属配合物还原反应研究领域，从而大大地丰富了稀土金属有机化学的内涵[16]。

8.2　二价稀土金属有机配合物的还原反应

8.2.1　二价稀土金属配合物对 N_2 的还原反应

N_2 分子的活化一直是科学家关注的热点课题之一。1988 年，Evans 等人首次在甲苯中用 Cp_2^*Sm 与 N_2 反应［式(8-1)］，获得 $(Cp_2^*Sm)_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$ 配合物[17]，并经 X 射线衍射证明了其结构，X 射线分析表明 N-N 键长为 0.1088nm，表明 N_2 键没有明显地被还原。



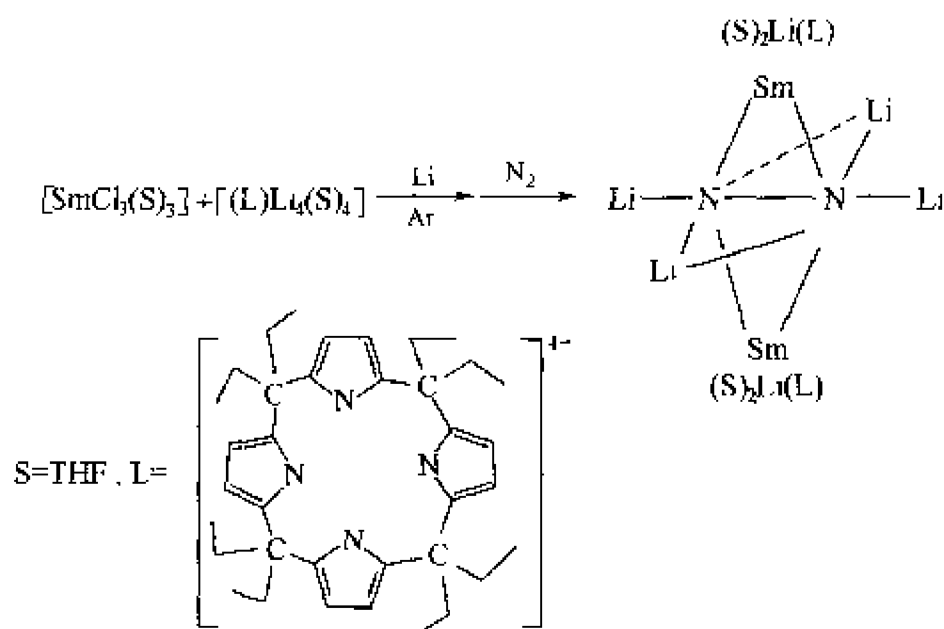
$$2Cp_2^*Sm + N_2 \xrightarrow{\text{甲苯}} (Cp_2^*Sm)_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2) \qquad (8\text{-}1)$$

1994 年，Gambarotta 等人用 $SmCl_3(THF)_3$ 与八乙基还原卟啉四锂盐反应或八乙基吡

咯锂反应，在金属锂的存在下，并向反应体系中通入 N_2，获得另一个钐的含 N_2 配合物（图式 8-1）[18]。

X 射线衍射分析表明，在这个配合物中 N-N 键长为 0.1525nm，明显地比 $(Cp_2^*Sm)_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$ 中的 N-N 键长 0.1088nm 长，表明在这个配合物中 N_2 明显地被还原。但获得这个配合物是在有锂金属存在下完成的，同时配合物中 N_2 有与锂的配位，因此锂金属的配合作用仍然是明显的。

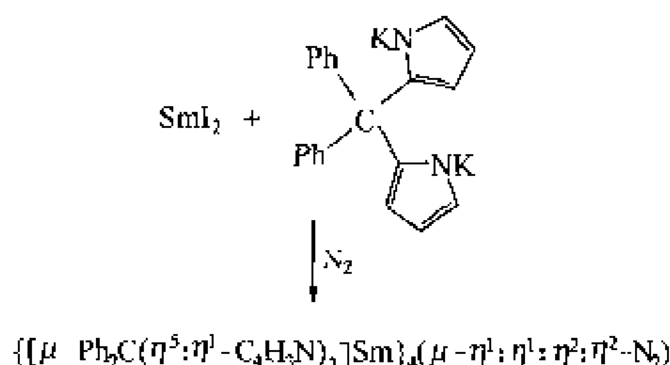
Floriani 等人用八乙基杯吡咯四锂（钠）与 $NdCl_3$（或 $PrCl_3$）反应制得的稀土配合物，在萘的存在下与 Na 反应，在 N_2 气氛中，获得 $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2$ 配位双核镨和钕稀土金属配合物。X 射线衍射分析结果表明，N-N 键的键长分别为 0.1254（7）nm 和 0.1234(8)nm[19]。



图式 8-1 钐的含 N_2 配合物的合成

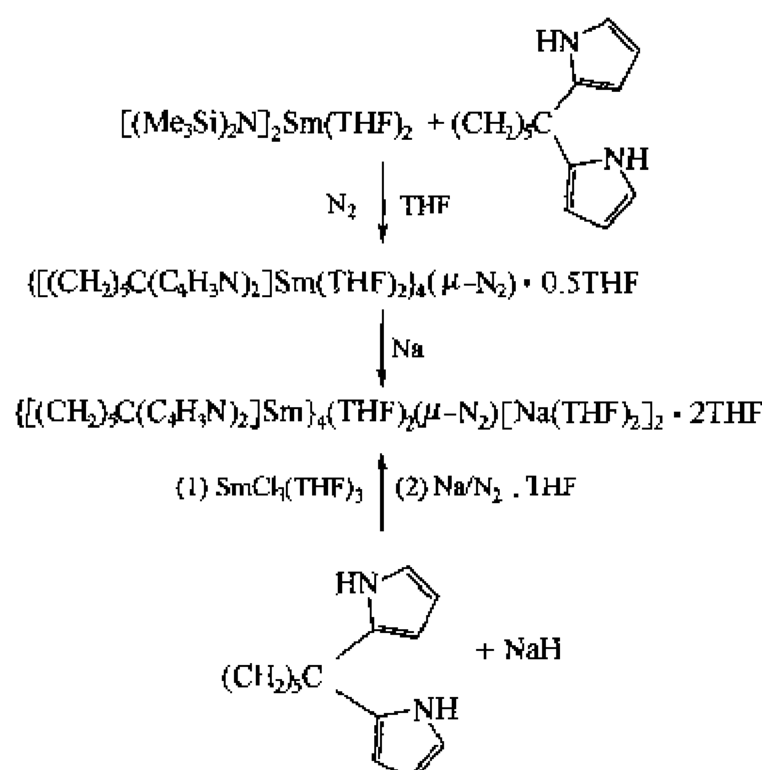
Gambarotta 等人用二苯基甲基双吡咯的钠（或钾）盐与 $SmI_2(THF)_2$ 反应，在 N_2 气氛中获得另一个四核配合物（图式 8-2）[20]。

X 射线分析表明 N-N 键的键长为 0.1412(17)nm，明显地比 $(Cp_2^*Sm)_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$ 中 N-N 键的键长长，说明 N_2 明显地被还原。



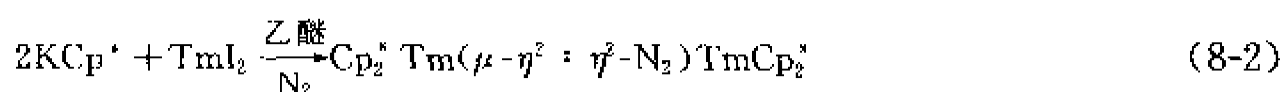
图式 8-2 二苯基甲基双吡咯的钾盐与 $SmI_2(THF)_2$ 反应

Gambarotta 等人用 $[(Me_3Si)_2N]_2Sm(THF)_2$ 与 1,1-二吡咯环己烷反应得到 $\{[(CH_2)_5C(C_4H_3N)_2]Sm(THF)_2\}(\mu\text{-}N_2)\cdot 0.5THF$（图式 8-3）。从 $SmCl_3$ 开始，用 Na 作还原剂也可以得到一个含 N_2 配位的配合物，X 射线衍射分析表明，在上述两个配合物中 N-N 键的键长分别为 0.1392(16)nm 和 0.1371(19)nm，表明 N_2 明显地被还原[21]。

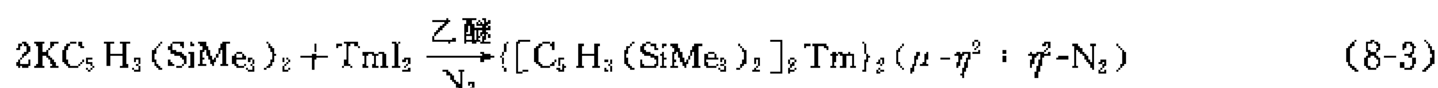


图式 8-3　1,1-二吡咯环己烷与 $[(Me_3Si)_2N]_2Sm(THF)_2$ 反应

最近，Evans 等人用 TmI_2 与两当量的 KC_5Me_5 或 $KC_5H_3(SiMe_3)_2$ 在 N_2 的气氛下，在乙醚中反应获得 $(Cp_2^*Tm)_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$ 或 $\{[C_5H_3(SiMe_3)_2]_2Tm\}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$，见式(8-2)、式(8-3)。

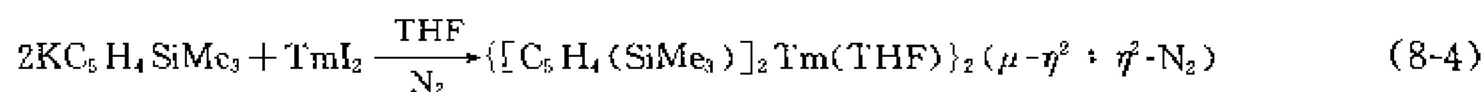


$$2KCp^* + TmI_2 \xrightarrow[N_2]{\text{乙醚}} Cp_2^*Tm(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)TmCp_2^* \tag{8-2}$$



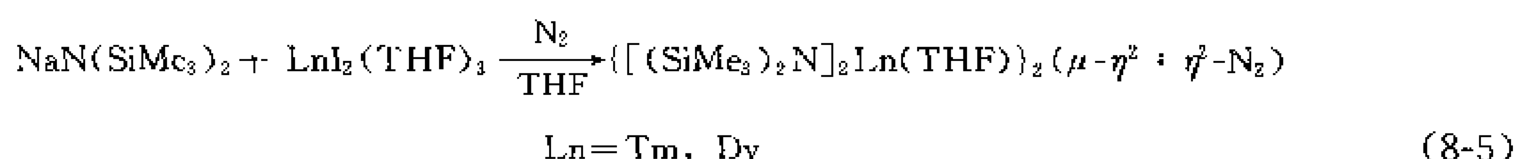
$$2KC_5H_3(SiMe_3)_2 + TmI_2 \xrightarrow[N_2]{\text{乙醚}} \{[C_5H_3(SiMe_3)_2]_2Tm\}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2) \tag{8-3}$$

晶体结构研究表明，在 $(Cp_2^*Tm)_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$ 中 N-N 键的键长为 0.1259(4)nm，比 $(Cp_2^*Sm)_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$ 中的 N-N 键的键长长，同时也说明二价铥的配合物的还原能力比二价钐配合物的强[22a]。但是，在氮气或氩气气氛下，TmI_2 与 $KC_5H_4SiMe_3$，在 Et_2O 中，观察不到反应的进行，在 THF 中，氮气气氛下可以分离得到含 THF 溶剂配位的 N_2 配合物 $\{[C_5H_4SiMe_3]_2Tm(THF)_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$[22a]，见式(8-4)。



$$2KC_5H_4SiMe_3 + TmI_2 \xrightarrow[N_2]{THF} \{[C_5H_4(SiMe_3)]_2Tm(THF)\}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2) \tag{8-4}$$

X 射线衍射分析表明 N-N 键的键长为 0.1236(8)nm，比在 $\{[C_5H_3(SiMe_3)_2]_2Tm\}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$发现的 N-N 键的键长短，但比在 $(Cp_2^*Sm)_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$ 中 N-N 键的键长要长，更进一步说明了二价铥金属有机配合物的还原能力强于二价钐金属有机配合物。原位制备的 $[C_5H_3(SiMe_3)_2]_2Dy$ 也能还原 N_2，并得到含 N_2 的配合物 $\{[C_5H_3(SiMe_3)_2]_2Dy\}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$[22b]。最近的研究表明，不仅含环戊二烯及杯吡咯配体的二价稀土金属配合物可以还原 N_2，简单的氨基或酚氧基配体的二价 Tm 配合物、二价 Dy 配合物、二价 Nd 配合物也可以还原 N_2，见式(8-5)、式(8-6)。



$$NaN(SiMe_3)_2 + LnI_2(THF)_3 \xrightarrow[THF]{N_2} \{[(SiMe_3)_2N]_2Ln(THF)\}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2)$$

$$Ln = Tm,\ Dy \tag{8-5}$$



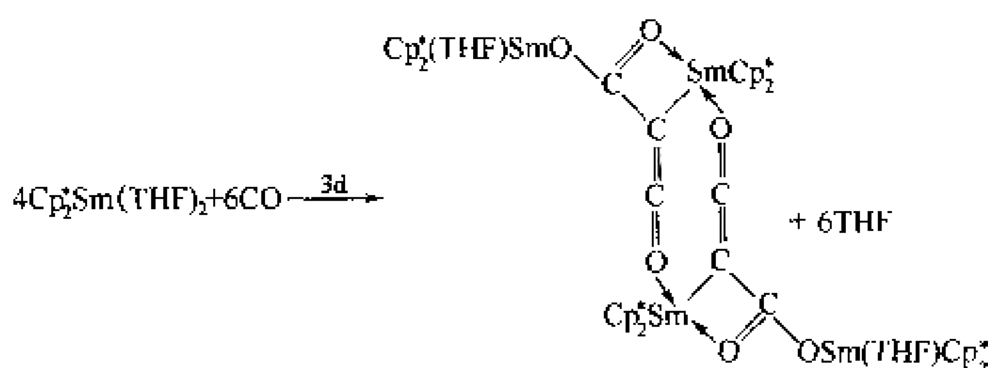
$$2,6\text{-}^tBu_2C_6H_3OK + NdI_2(THF)_3 \xrightarrow{N_2} [(2,6\text{-}^tBuC_6H_3O)_2(THF)_2Nd]_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}N_2) \quad (8\text{-}6)$$

X射线衍射分析表明，上述配合物中N-N键长分别为0.1264(7)nm(Tm)、0.1305nm(Dy)、0.1242(7)nm(Nd)，说明N_2明显地被还原[23]。

从以上结果可以看出，低价稀土金属有机配合物对N_2的活化程度因中心金属还原能力的不同而不同。同时，配合物中配体不同时，还原能力也有不同。对N_2还原可以有两电子还原及四电子还原，结果表现出不同N-N键键长。含碱金属离子配位的配合物中有时表现出较长的N-N键的键长。

8.2.2 $Cp_2^*Sm(THF)_2$对CO、CO_2、COS的还原反应

已经证明，$Cp_2^*Sm(THF)_2$与101.325kPa的CO反应是复杂的，而且分离其反应产物也是困难的。当$Cp_2^*Sm(THF)$与621kPa压力的CO反应时，也形成多种产物，但在适当的条件下，可以分离出晶体状的产物（图式8-4）。

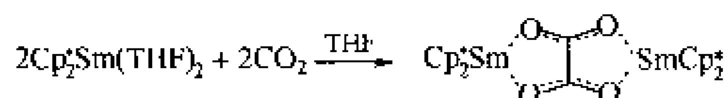


图式8-4 $Cp_2^*Sm(THF)_2$与CO的反应

上述烯酮羰基骨架的形成，可以看成是三分子的CO通过两个单电子还原及适当的偶联结果[24]。

$Cp_2^*Sm(THF)_2$与CO等电子体异腈反应，可以分离得到新型异腈根离子桥联的三核三价钐配合物 $[Cp_2^*Sm(CNR)(\mu\text{-}CN)]_3$（R = C_6H_{11}，或 CMe_3）[25]。

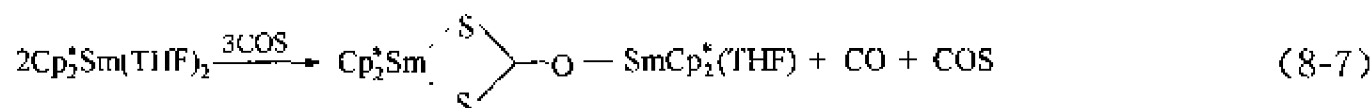
在THF中，$Cp_2^*Sm(THF)_2$对CO_2的还原反应，可以在几分钟内很快完成，并生成草酸衍生物[26]（图式8-5）。



图式8-5 $Cp_2^*Sm(THF)_2$对CO_2的还原反应

形成上述草酸衍生物，可以看成是$Cp_2^*Sm(THF)_2$对CO_2的单电子还原产生$[CO_2]$自由基负离子，这个自由基负离子偶联产生$[O_2C\text{-}CO_2]^{2-}$。

在THF中，$Cp_2^*Sm(THF)_2$对COS的还原反应，高产率地得到歧化产物[26]，见式(8-7)。

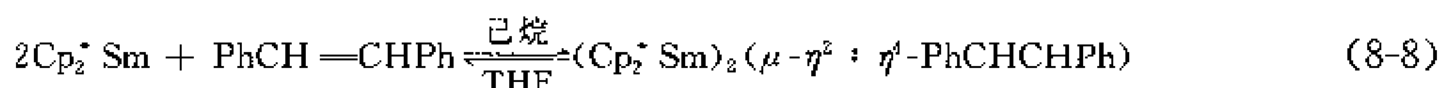


尽管有机钐配合物与含氧底物作用常常分离得到含桥氧的化合物$[Cp_2^*Sm]_2(\mu\text{-}O)$[27]，但在此反应体系中并未分离得到此类含氧化合物。

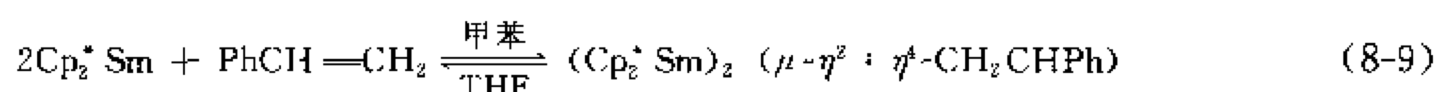
8.2.3 二价稀土金属配合物对不饱和有机化合物的还原反应

自稀土金属有机配合物被合成及分离鉴定以来，其与烯烃反应性一直是被关注的课题。1987 年，第一例与烯烃配位的二价稀土金属配合物 $Cp_2^*Sm(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ 被分离及鉴定[28]，然后，在研究 $Cp_2^*Sm^{II}$ 与 C_5H_6 反应时，分离出三价钐配合物 $Cp_2^*Sm(C_5H_5)$ 及混合价态的钐配合物 $Cp_2^*Sm^{III}(\mu\text{-}C_5H_5)Sm^{II}Cp_2^*$[29]。

1990 年，Evans 等人研究了 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 与 1,2-二苯乙烯及苯乙烯的反应性［式(8-8)，式(8-9)］，在己烷或甲苯中分离得到 1,2-二苯乙烯或苯乙烯与金属钐配位的产物，通过核磁及产物结构数据分析，证明了中心金属钐为+3 氧化态，而原有烯烃 C═C 双键被还原为 C-C 单键[30]。

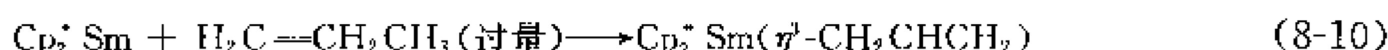


$$2Cp_2^*Sm + PhCH{=}CHPh \underset{THF}{\overset{己烷}{\rightleftharpoons}} (Cp_2^*Sm)_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^4\text{-}PhCHCHPh) \tag{8-8}$$

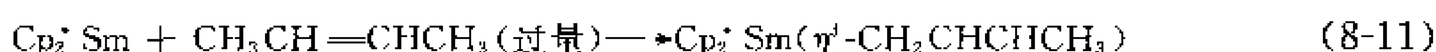


$$2Cp_2^*Sm + PhCH{=}CH_2 \underset{THF}{\overset{甲苯}{\rightleftharpoons}} (Cp_2^*Sm)_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^4\text{-}CH_2CHPh) \tag{8-9}$$

同时 Evans 等人又研究了 Cp_2^*Sm 与 α-碳上含有饱和烃基取代烯烃的反应性，发现 Cp_2^*Sm 与过量丙烯、2-丁烯等取代烯烃反应，产生烯丙基式配合物 $Cp_2^*Sm(\eta^3\text{-allyl})$，见式(8-10)、式(8-11)[31]。



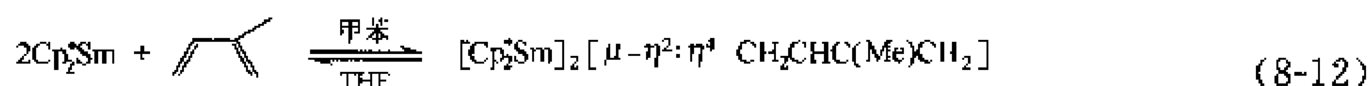
$$Cp_2^*Sm + H_2C{=}CH_2CH_3(过量) \longrightarrow Cp_2^*Sm(\eta^3\text{-}CH_2CHCH_2) \tag{8-10}$$



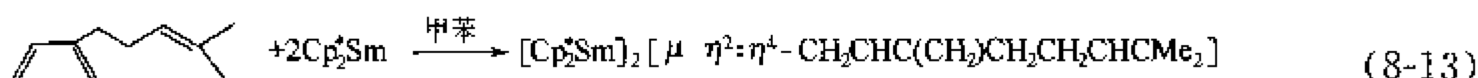
$$Cp_2^*Sm + CH_3CH{=}CHCH_3(过量) \longrightarrow Cp_2^*Sm(\eta^3\text{-}CH_2CHCHCH_3) \tag{8-11}$$

Gambarotta 等人在己烷中用含杯吡咯的二价钐配合物，成功地制得钐的乙烯配合物，通过产物的波谱及结构分析，证明乙烯被还原，同时金属钐被氧化为+3 价。他们同时还观察到在 C_6D_6 中，配位的乙烯可以解离，并用核磁的方法观察到自由乙烯的核磁共振信号[32]。

最近，Evans 等人研究了 Cp_2^*Sm 与共轭二烯在甲苯中的反应性，见式(8-12)、式(8-13)，并分离得到反应产物，通过对产物的核磁谱及结构研究发现双烯被还原，同时二价钐被氧化。双烯烃钐的配位物在 THF 中，又可以解离得到二价配合物 $Cp_2^*Sm(THF)_2$[33]。



$$2Cp_2^*Sm + [二烯] \underset{THF}{\overset{甲苯}{\rightleftharpoons}} [Cp_2^*Sm]_2[\mu\text{-}\eta^2:\eta^4\ CH_2CHC(Me)CH_2] \tag{8-12}$$



$$[二烯] + 2Cp_2^*Sm \xrightarrow{甲苯} [Cp_2^*Sm]_2[\mu\text{-}\eta^2:\eta^4\text{-}CH_2CHC(CH_2)CH_2CH_2CHCMe_2] \tag{8-13}$$

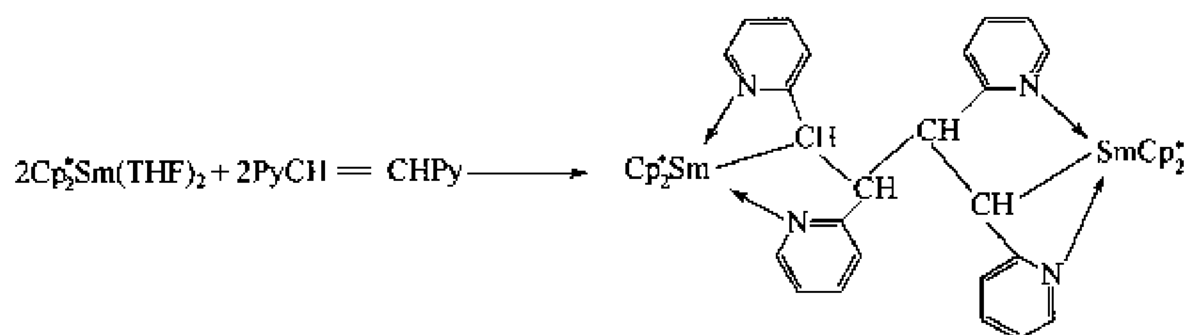
当二价钐配合物 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 与 1,2-二(2-吡啶基)乙烯反应，很快就可以发生反应，生成红色产物。如果 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 存在过量，无论是计量反应，还是把 1,2-二(2-吡啶基)乙烯逐滴加到 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 中去，均得到烯键被还原的产物 $(Cp_2^*Sm)_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^3\text{-}PyCHCHPy)$[34]，见式(8-14)。



$$2Cp_2^*Sm(THF)_2 + PyCH{=}CHPy \xrightarrow{己烷} (Cp_2^*Sm)_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-}PyCHCHPy) \tag{8-14}$$

当 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 的甲苯溶液逐滴加到 1,2-二(2-吡啶基)乙烯的甲苯溶液中，并最终

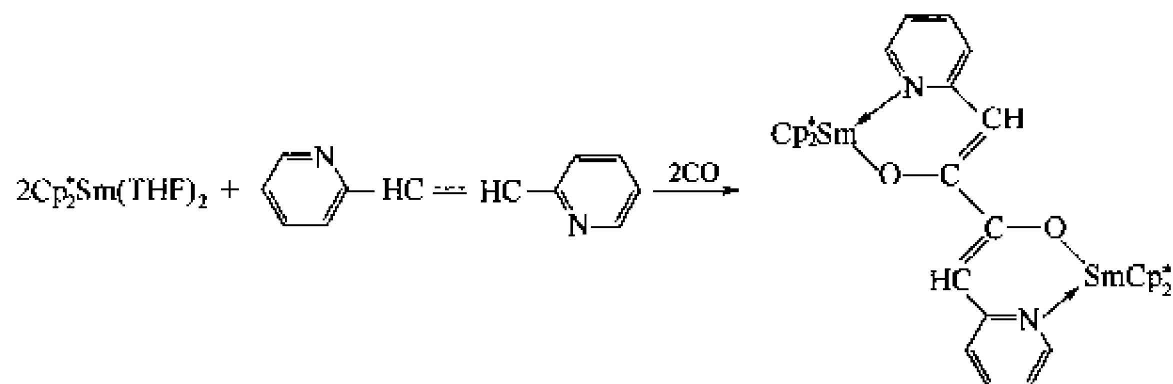
达到 1∶1 时，得到另一个 C-C 键偶联产物$(Cp_2^*Sm)_2$-[μ-η^3 ∶ η^3-1,2,3,4-$(Py)_4C_4H_4$]，见图式 8-6[34]。



图式 8-6 C-C 键偶联产物的合成

式(8-14)与图式 8-6 反应生成的产物可以相互转化，向图示 8-6 生成的产物加入 $Cp_2^*Sm(THF)_2$，可以产生 $(Cp_2^*Sm)_2(\mu$-η^2 ∶ η^2-PyCHCHPy)，这也是第一例由二价钐配合物还原的 C-C 键断裂反应。而这个化合物再与 1,2-二(2-吡啶基)乙烯反应时，又可以产生 $(Cp_2^*Sm)_2$[μ-η^3 ∶ η^3-1,2,3,4-$(Py)_4C_4H_4$][34]。

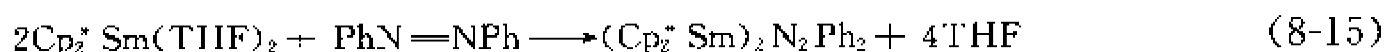
当 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 与 1,2-二(2-吡啶基)乙烯反应产生的红色物种再与 CO 反应时，可以分离得到 $Cp_2^*Sm[\mu$-η^4-$(C_5H_4N)CH{=}C(O)(CO){=}CH(C_5H_4N)]SmCp_2^*$ (图式 8-7)[35]。



图式 8-7 $Cp_2^*Sm[\mu$-η^4-$(C_5H_4N)CH{=}C(O)(CO){=}CH(C_5H_4N)]SmCp_2^*$ 的合成

生成上述反应的产物包括 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 对 C-C 双键的还原、C-C 键的断裂及 CO 的插入偶联等复杂的反应过程。

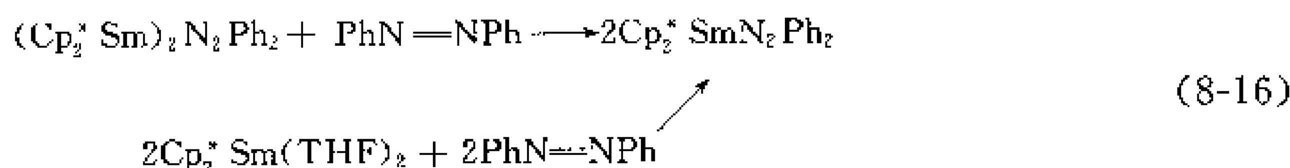
与 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 对 C═C 双键还原反应类似的是 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 对偶氮化合物的还原反应。在甲苯中，$C_6H_5N{=}NC_6H_5$ 与两当量的 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 反应时分离得到 $(Cp_2^*Sm)_2N_2(C_6H_5)_2$[式(8-15)][36]。



$$2Cp_2^*Sm(THF)_2 + PhN{=}NPh \longrightarrow (Cp_2^*Sm)_2N_2Ph_2 + 4THF \quad (8\text{-}15)$$

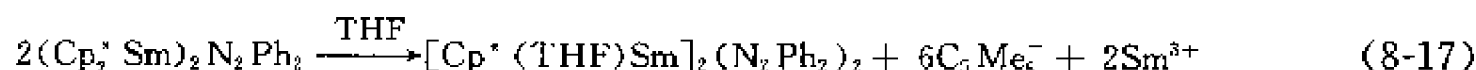
如果向上述反应体系中滴加偶氮苯，使偶氮苯的量增加到与 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 1∶1 当量比时，则产生 $Cp_2^*SmN_2Ph_2$，见式 (8-16)[37]。

$Cp_2^*SmN_2Ph_2$ 也可以由 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 与 1 当量的偶氮苯反应制得，当 $Cp_2^*SmN_2Ph_2$ 与过量 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 反应时，又可以分离得到 $(Cp_2^*Sm)_2N_2Ph_2$，见式 (8-16)。



$$(Cp_2^*Sm)_2N_2Ph_2 + PhN{=}NPh \longrightarrow 2Cp_2^*SmN_2Ph_2 \longleftarrow 2Cp_2^*Sm(THF)_2 + 2PhN{=}NPh \quad (8\text{-}16)$$

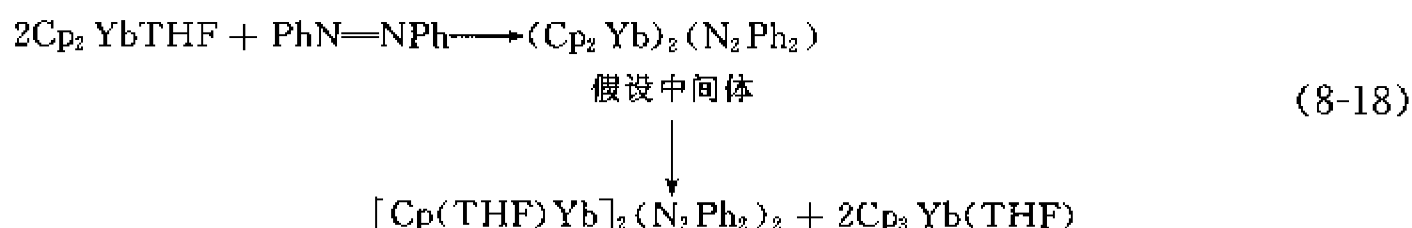
当$(Cp_2^*Sm)_2N_2Ph_2$溶于 THF 时，可以分离得到歧化的一茂基产物$[Cp^*(THF)Sm]_2[N_2Ph_2]_2$，见式 (8-17)[37]。



$$2(Cp_2^*Sm)_2N_2Ph_2 \xrightarrow{THF} [Cp^*(THF)Sm]_2(N_2Ph_2)_2 + 6C_5Me_5^- + 2Sm^{3+} \quad (8\text{-}17)$$

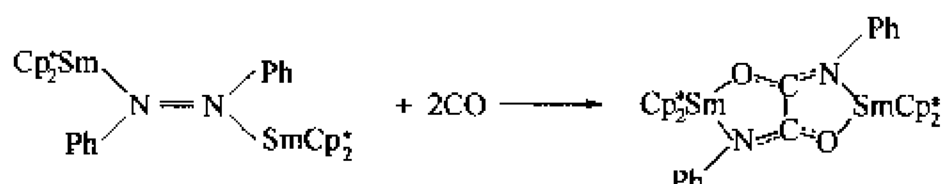
类似的一茂基镱的产物，可以用 $Cp_2Yb(THF)$ 与偶氮苯在 THF 中直接反应得到，见式(8-18)[37]。

上述所有 Cp_2^*Sm 与偶氮苯的反应产物均经核磁及结构鉴定证明，^{13}C NMR 及结构数据研究表明，最终产物为三价钐配合物，而偶氮苯被还原。



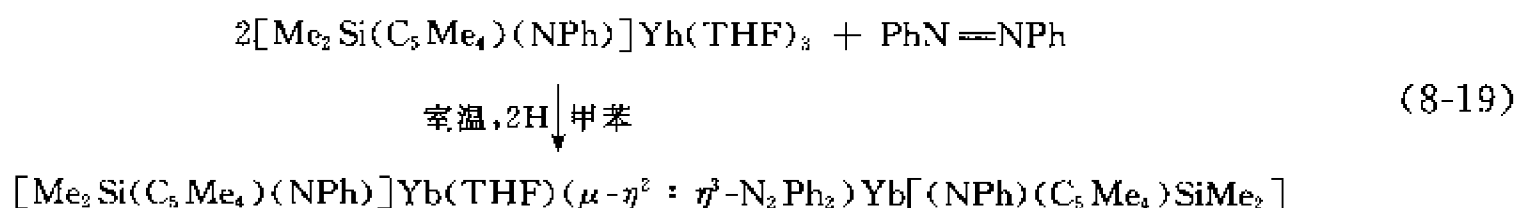
$$2Cp_2YbTHF + PhN{=}NPh \longrightarrow \underset{\text{假设中间体}}{(Cp_2Yb)_2(N_2Ph_2)} \longrightarrow [Cp(THF)Yb]_2(N_2Ph_2)_2 + 2Cp_3Yb(THF) \quad (8\text{-}18)$$

$(Cp_2^*Sm)_2N_2Ph_2$ 还可以与 CO 反应，产生 CO 插入、N-N 键断裂及 C-C 偶联的产物(图式 8-8)[38]。



图式 8-8 $(Cp_2^*Sm)_2N_2Ph_2$ 与 CO 反应

最近，侯召民等人研究了$[Me_2Si(C_5Me_4)(NPh)]Yb(THF)_3$ 与偶氮苯的反应性，得到和上述 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 与偶氮苯反应结果不同的产物$[Me_2Si(C_5Me_4)(NPh)]Yb(THF)(\mu\text{-}\eta^2:\eta^3\text{-}N_2Ph_2)Yb[(NPh)(C_5Me_4)SiMe_2]$，见式 (8-19)[39]。



$$2[Me_2Si(C_5Me_4)(NPh)]Yb(THF)_3 + PhN{=}NPh \xrightarrow{\text{室温,2H 甲苯}} [Me_2Si(C_5Me_4)(NPh)]Yb(THF)(\mu\text{-}\eta^2:\eta^3\text{-}N_2Ph_2)Yb[(NPh)(C_5Me_4)SiMe_2] \quad (8\text{-}19)$$

产物经 NMR 及结构鉴定为三价镱配合物，说明偶氮键被还原，另外非茂基的二价钐配合物也可以对偶氮苯进行还原，得到三价钐配合物。

二价稀土金属有机配合物对炔烃的还原反应也有报道。1983 年 Evans 等人报道了 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 对二苯乙炔的还原反应，并分离得到黑色固体产物，经磁化率及波谱研究表明产物为三价钐配合物，向此配合物的已烷溶液中通人氢气，分离得第一例经结构鉴定的三价钐氢化物。向三价钐的黑色固体中加人 THF，则可以分离得二苯乙炔和 $Cp_2^*Sm(THF)_2$，而三价钐的黑色配合物水解则可以分离得到反式 1,2-二苯乙烯(图式 8-9)[40]。

在已烷中，$Cp_2^*Sm(THF)_2$ 与二苯乙炔反应后，所得的黑色产物再与 620kPa 压力的 CO 反应 1 天，则分离得到 C-H 键与 CO 被活化的产物 (图式 8-10)[41]。

$Cp_2^*Sm(THF)_2$ 与磷杂炔烃反应，可以分离得到新型含 P-P 键的三价钐配合物，此配



图式 8-9 三价钐配合物的合成与反应性能



图式 8-10 C-H 键与 CO 被活化的产物

合物经波谱及 X 射线衍射证明其结构（图式 8-11）[42]。

图式 8-11 含 P-P 键的三价钐配合物

$Cp_2^*Sm(THF)_2$ 对含 C=N 双键化合物，如吡嗪、二苯甲醛连氮的还原反应可以分离得到 C-C 键偶联的产物。经对产物的 NMR 及结构数据分析，证明为三价钐配合物（图式 8-12，图式 8-13）[43]。

图式 8-12 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 对吡嗪的还原反应



图式 8-13 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 对二苯甲醛连氮的还原反应

$Cp_2^*Sm(THF)_2$ 对 2,2′-联吡啶的还原反应，可以得含 2,2′-联吡啶负一价离子的三价钐的配合物[43]。最近的研究表明，Cp_2^*Yb 也可以对联吡啶等含氮杂环化合物还原，得到三价镱的配合物[44]。

除了上述二价稀土金属配合物对 C=C 双键、N=N 双键、 C≡C 键及含 C=N 双键

的不饱和有机化合物的还原反应外，二价稀土金属配合物还可以对多环芳香烃进行还原反应[45]。

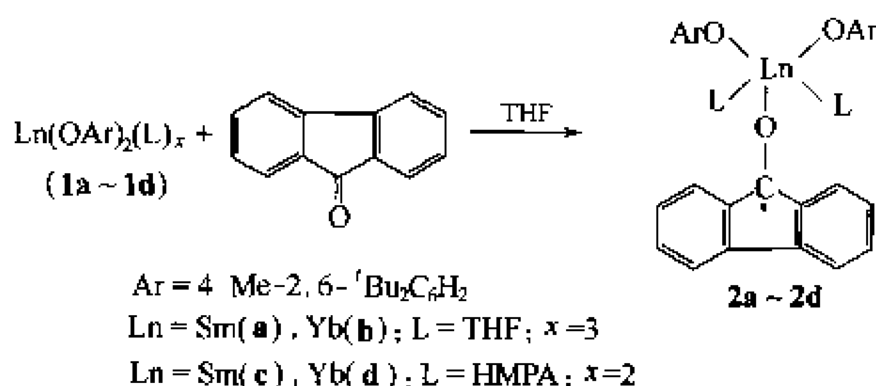
二价钐金属有机配合物 Cp_2^*Sm 表现多样的反应性。如可以还原有机铝化合物 $AlEt_3$[46]、$AlMe_3$[47]，有机铋化合物 $BiPh_3$[48]，有机锑化合物 $Sb(Bu^n)_3$[49]，有机膦、有机胂化合物 Ph_2EEPh_2（E＝P,As）及 $Ph_3P=Se$ 和 $Ph_3P=S$ 等[50]，并产生相应的三价钐配合物。还原性较弱的二价镱配合物 $Cp_2Yb(OEt_2)_2$ 也能还原 S、Se、Te 化合物，形成三价镱化合物（$Cp_2^*Yb)_2(\mu\text{-}E)$[51]。

8.2.4 二价稀土金属配合物对酮羰基的还原反应

酮羰基自由基在还原反应、羰基自由基-烯烃的偶联反应、频哪醇偶联反应、分子间交叉偶联反应及 Barbier-type 反应中起着重要作用。

碱金属、碱土金属及低价钛与酮羰基反应可以产生羰基自由基[52]，而稀土金属的酮羰基自由基配合物往往与上述的配合物不同，并且表现出较高的反应性，及化学选择性、区域选择性和立体选择性。

含酚氧基配位体的二价稀土金属配合物 $Ln(OAr)_2(L)_x$（Ar＝4-Me-2，6-$^tBu_2C_6H_2$；Ln＝Sm，Yb；L＝THF，HMPA）与 1 当量的芴酮反应，可以得到相应的羰基自由基配合物（图式 8-14）[53,54]。



图式 8-14 羰自由基配合物的合成

当含 THF 配位的上述配合物 **2a** 溶于己烷/乙醚的混合溶剂时，一个 THF 分子被乙醚取代，同时羰基自由基偶联成频哪醇，这个频哪醇式配合物溶于 THF 时又可以产生羰基自由基配合物。配合物 **2a** 的 THF 配体可以被 HMPA(六次甲基磷酰胺)取代，产生含HMPA配位的配合物。

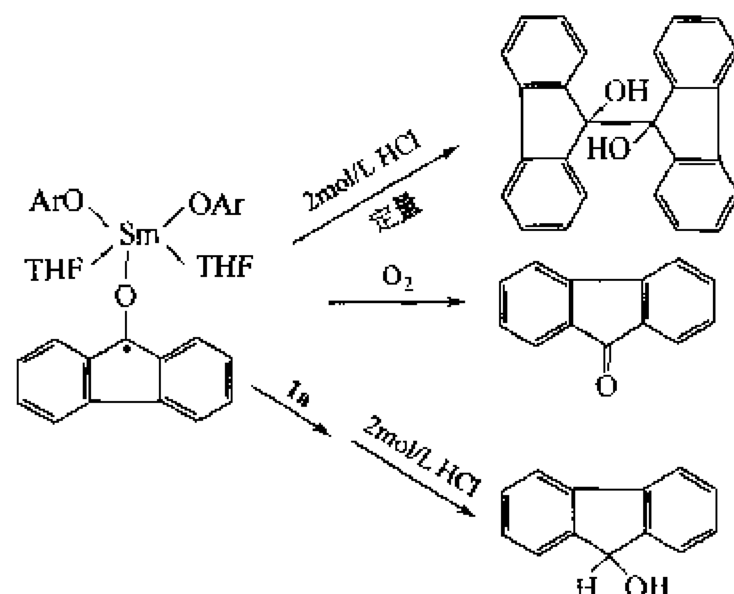
配合物 **2a** 与 2mol/L 的 HCl 水解，可以定量产生频哪醇，而 **2a** 与 O_2 反应，则产生芴酮。而 **2a** 与 **1a** 反应则产生 THF 不溶的紫色沉淀，而此紫色沉淀水解则产生芴醇（图式 8-15）[54,55]。

同样地，$Cp_2^*Ln(THF)_2$（Ln＝Sm,Yb）与 1 当量的芴酮反应则产生相应含五甲基环戊二烯基羰基自由基钐(或镱)配合物(图式 8-16)，而 THF 配体可以被 HMPA 交换掉[54]。

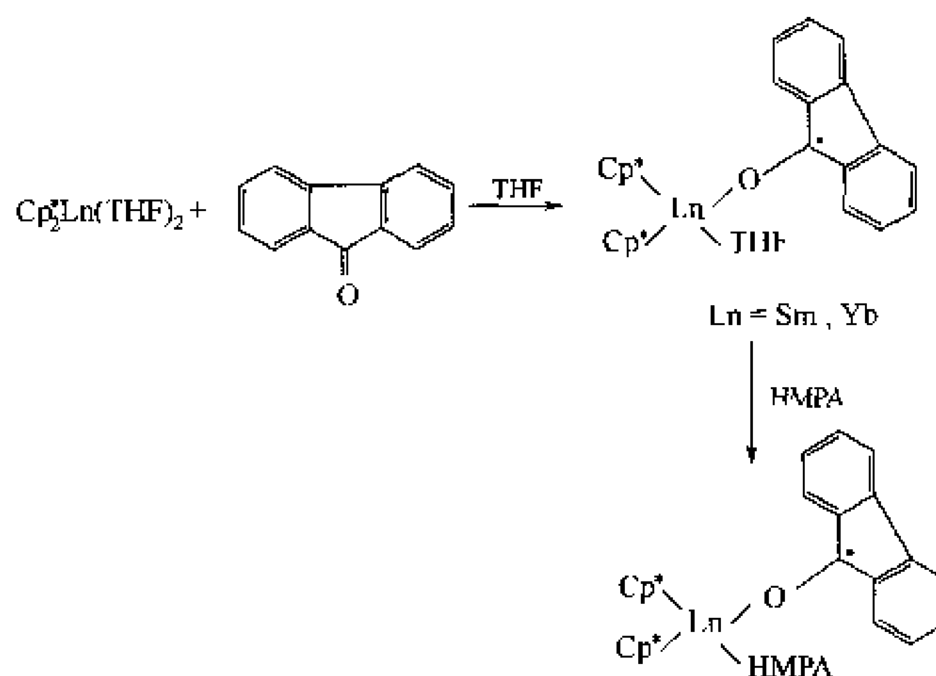
与上述含酚氧基配体的羰基自由基配合物不同的是，稳定这样的羰基自由基配合物只需要一个溶剂作为配体，这显然是由于大体积的五甲基戊二烯基配体造成的。

含五甲基戊二烯基/酚氧基混合配体的钐配合物也可以与芴酮反应，生成相应的含羰基自由基的配合物（图式 8-17）[56]。

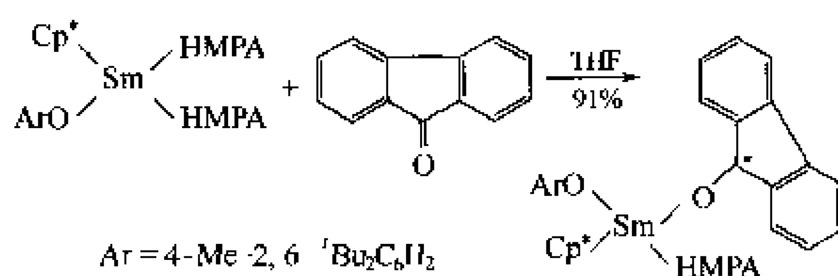
这个羰基自由基配合物中与金属配位的配体都是不同的，尽管含二(五甲基环戊二烯基)及二(酚氧基)配位的羰基自由基配合物是已知的，但是仍未观察到含五甲基环戊二烯基/酚



图式 8-15　配合物 **2a** 的反应性能



图式 8-16　五甲基环戊二烯基羰基自由基钐（或镱）配合物的合成



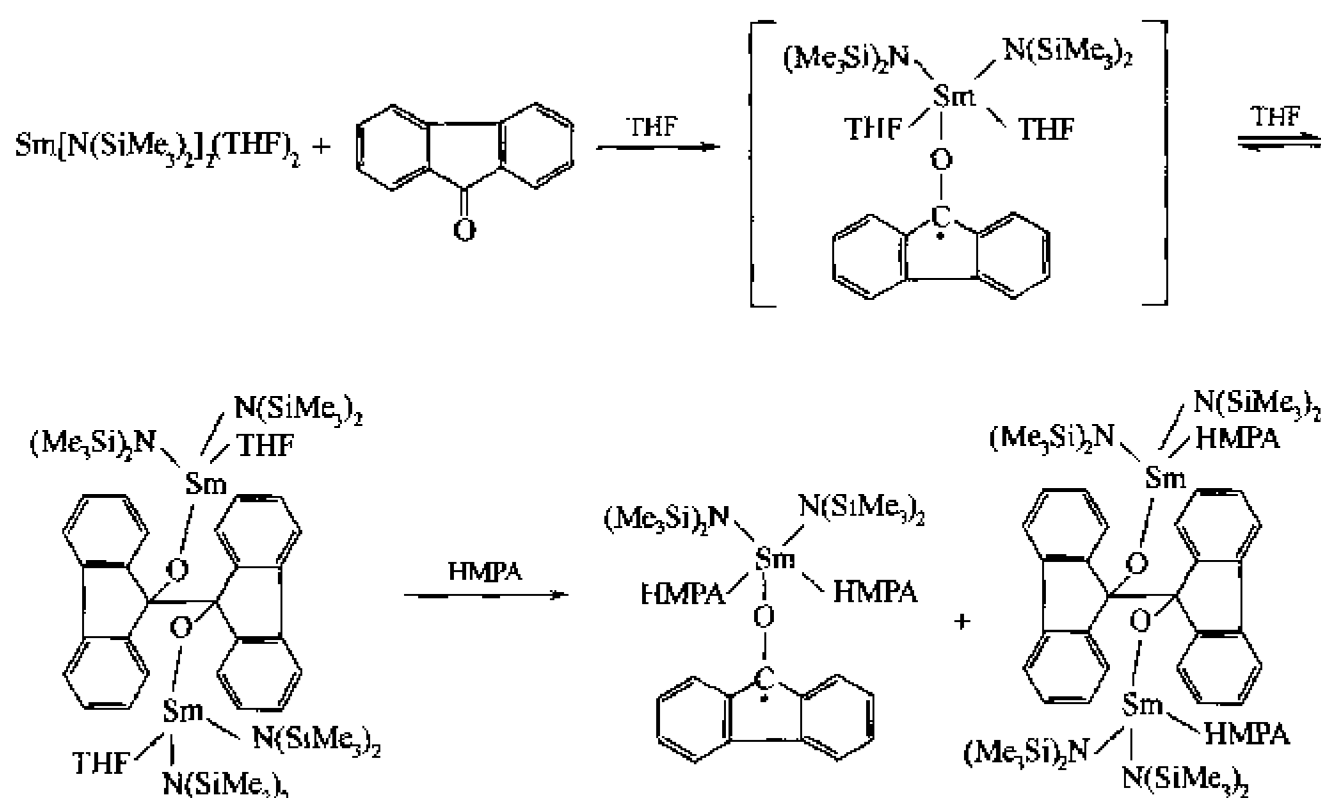
图式 8-17　含五甲基戊二烯基/酚氧基混合配体的钐配合物与芴酮反应

氧基混合配体配合物产生配体重组的产物（歧化反应的产物）[56]。

含氨基配体的二价钐配合物 $Sm[N(SiMe_3)_2]_2$ 与芴酮的反应性及其产生的羰基自由基配合物的性质与上述的含酚氧基或 Cp* 基的羰基自由基配合物性质不同[54]。

在 THF 中，$Sm[N(SiMe_3)_2]_2(THF)_2$ 与 1 当量芴酮反应，产生棕色溶液，它的紫外-可见光谱与含酚氧基配合物的羰基自由基配合物相似。但是并不能分出这样一个羰基自由基配合物。而只能分离得到其频哪醇式配合物（图式 8-18）[51]。

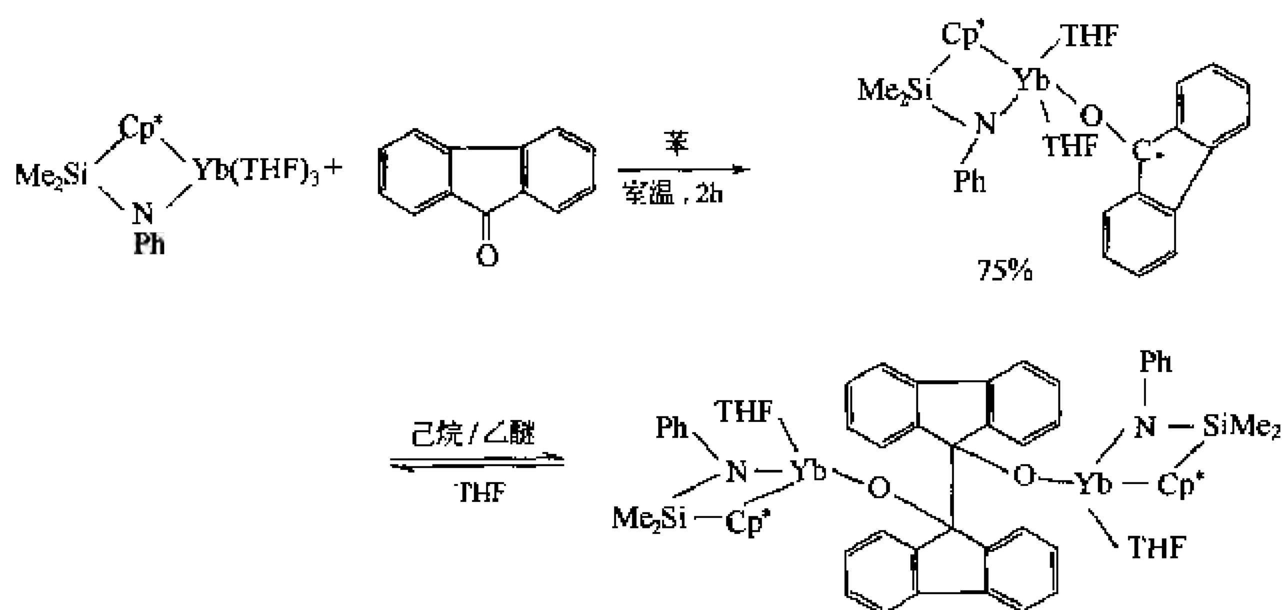
上述反应产生的频哪醇式配合物中的频哪醇中的 C-C 键可以断裂，这个配合物溶于 THF 中，可以产生棕色的溶液，而加入 4 当量的 HMPA 则可以分离得到含两个 HMPA 配



图式 8-18 $Sm[N(SiMe_3)_2]_2(THF)_2$ 与芴酮的反应

位的羰基自由基配合物及一个 HMPA 配位的频哪醇式配合物。以上这些配合物的分离，及金属中心配位的 HMPA 数与含 ArO 基类配合物的不同，可能是由于 ArO 基与 $N(SiMe_3)_2$ 基的给电子能力不同造成。

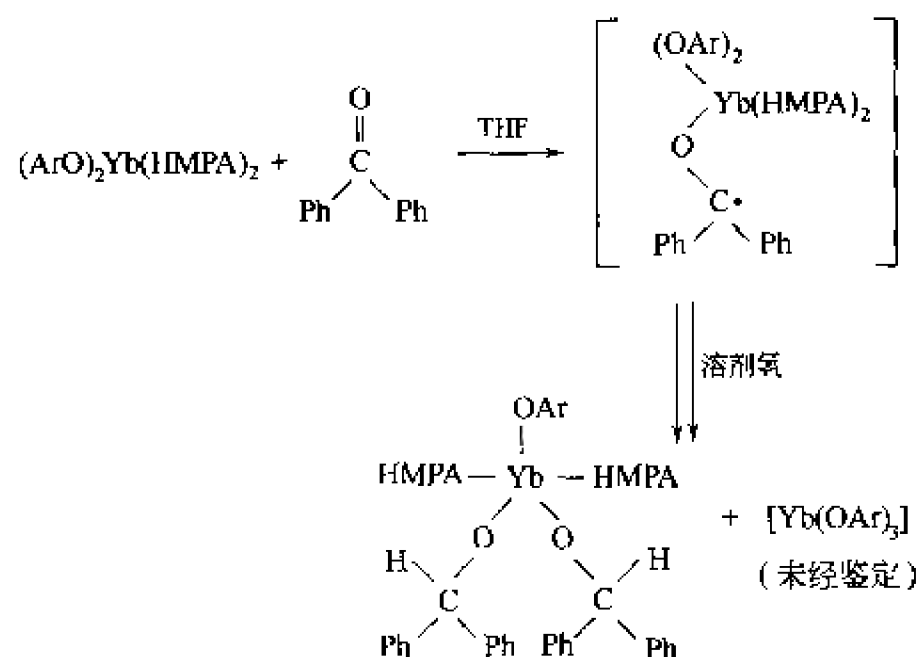
含固定构型配体的二价镱配合物 $[Me_2Si(C_5Me_4)(NPh)]Yb(THF)_3$ 与芴酮也可以发生还原反应产生羰基自由基配合物，它溶于己烷/乙醚的混合溶剂中，则配位的两个 THF 配体离去一个，而羰基自由基偶联产生频哪醇式配合物，频哪醇式配合物溶于 THF 又产生羰基自由基式配合物（图式 8-19）[39]。



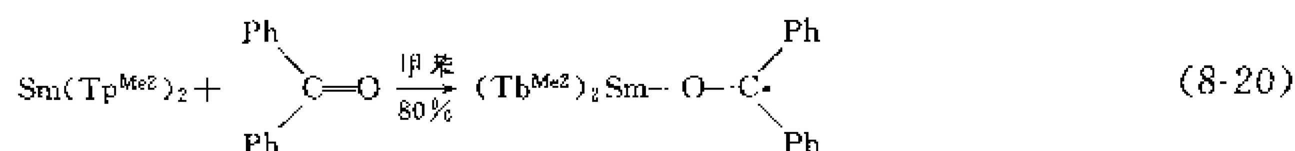
图式 8-19 含固定构型配体的二价镱配合物与芴酮的反应

二价镱配合物或钐配合物还可以还原二苯甲酮，产生二苯甲羰基自由基式配合物[39,54]。含酚氧基配体的二价镱配合物$(ArO)_2Yb(HMPA)_2$ ($Ar=4\text{-}Me\text{-}2,6\text{-}{}^tBuC_6H_2$)与二苯甲酮反应产生的羰基自由基配合物可以从溶剂分子中夺取氢，产生烷氧基配合物（图式 8-20）[54]。

而位阻较大的二价钐配合物 Sm $(Tp^{Me2})_2$ [Tp^{Me2} = BH(3,5-dimethylprazolyl)$_3$] 与二苯甲酮反应，则可以分离得到含羰基自由基的配合物，见式(8-20)[37]。



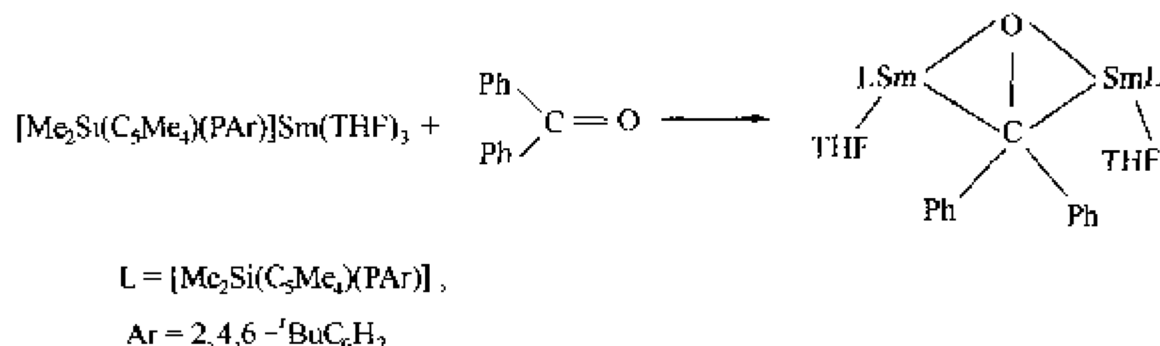
图式 8-20 含酚氧基配体的二价镱配合物与二苯甲酮的反应



$$\mathrm{Sm(Tp^{Me2})_2} + \mathrm{Ph_2C{=}O} \xrightarrow[80\%]{\text{甲苯}} \mathrm{(Tb^{Me2})_2Sm{-}O{-}C^{\bullet}Ph_2} \tag{8-20}$$

同样，$Sm[C(SiMe_3)_2(SiMe_2)OMe]_2$ 也可以还原二苯甲酮，并可以分离得到含羰基自由基的配合物，并经结构鉴定[58]。

含 $[Me_2Si(C_5Me_4)(PAr)]$ 配体的二价钐配合物 $[Me_2Si(C_5Me_4)(PAr)]Sm(THF)_3$ ($Ar=2,4,6\text{-}^tBu_3C_6H_2$) 也可还原二苯甲酮产生相应的还原产物（图式 8-21）[59]。



图式 8-21 二价钐配合物还原二苯甲酮的反应

8.2.5 二价稀土金属配合物对碳硼烷的还原反应

作者在研究 $Me_2Si(CpNa)(C_2B_{10}H_{11})$ 与 SmI_2 的反应时，没分离得到预期的二价钐配合物 $[Me_2Si(Cp)(C_2B_{10}H_{11})]_2Sm$，而是得到氧化还原产物 $[\eta^5:\eta^6\text{-}Me_2Si(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]Sm$，见式 (8-21)。



$$2Me_2Si(CpNa)(C_2B_{10}H_{11}) + SmI_2 \longrightarrow [\eta^5:\eta^6\text{-}Me_2Si(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]Sm \tag{8-21}$$

在反应中，二价钐被氧化为三价钐，碳硼烷同时被还原为二负离子，这是首例经结构证明的既含有环戊二烯配体又含有碳硼烷配体的稀土金属有机配合物[60]。

为研究这个氧化还原反应的机理，考察了下面一系列反应，同样条件下，SmI_2 与 $C_2B_{10}H_{12}$ 在一起，用 ^{11}B NMR 跟踪反应，未观察到 $C_2B_{10}H_{12}$ 的 ^{11}B NMR 发生变化。说明式 (8-21) 的产物形成过程中，不是 SmI_2 发生还原的结果，同样条件下，用 $[(Me_3Si)_2C_5H_3]_2Sm$ 与 $C_2B_{10}H_{12}$ 在一起反应，观察到 $C_2B_{10}H_{12}$ 被还原为二负离子的 ^{11}B 谱，这一结果说明形成式 (8-21) 的产物可能涉及二价钐配合物 $[Me_3Si_2(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]_2Sm$ 中间体。为进一步说明这

一结果，考察了$Me_2Si(C_5H_4Na)(C_2B_{10}H_{11})$ 与还原性较弱的 YbI_2 的反应性。

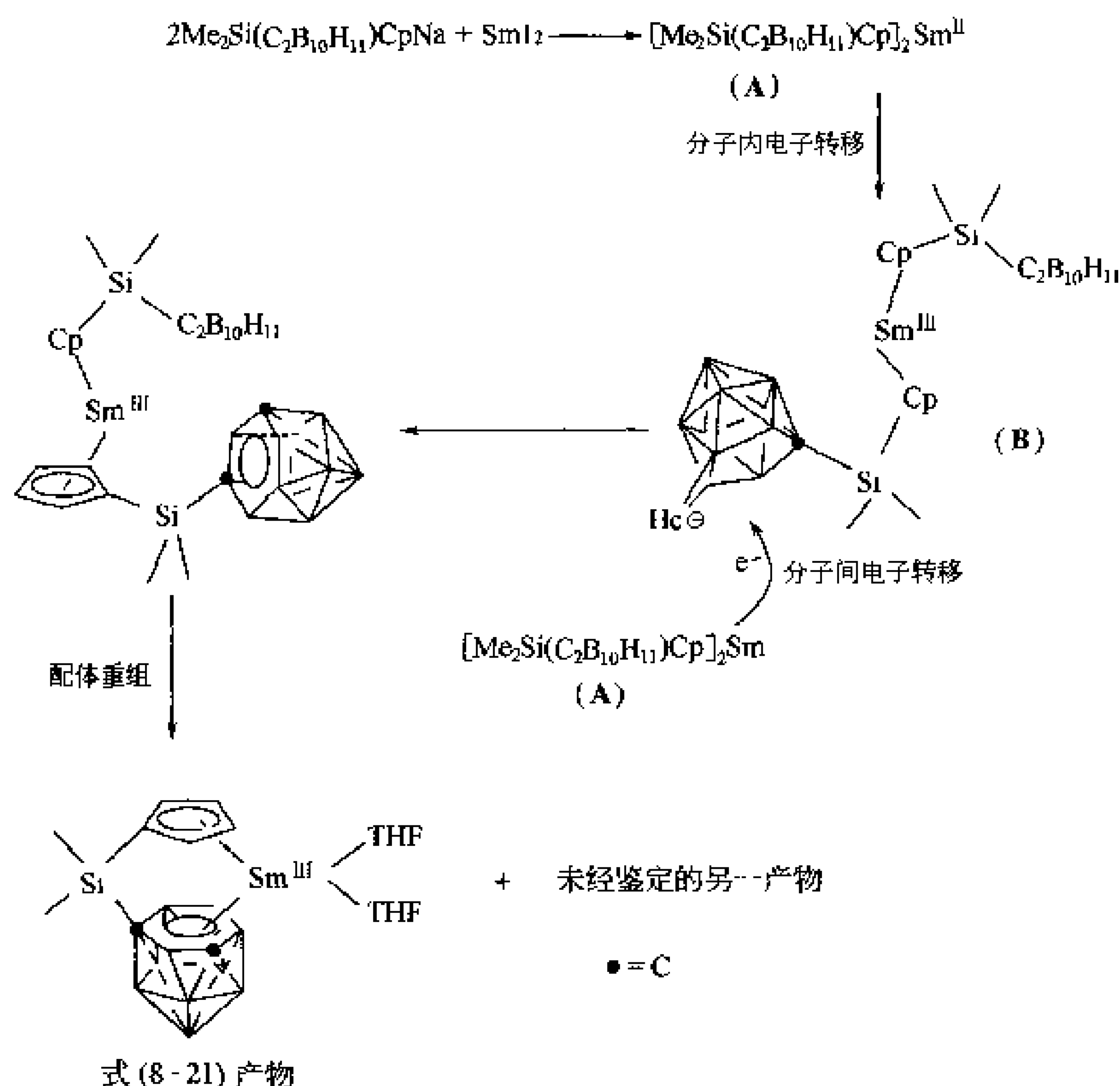
当 YbI_2 与两当量的 $Me_2Si(CpNa)(C_2B_{10}H_{11})$ 在 THF 中反应时，分离得到二价镱配合物 $[Me_2Si(C_2B_{10}H_{11})Cp]_2Yb(THF)_2$，见式 (8-22)。



$$2Me_2Si(CpNa)(C_2B_{10}H_{11})+YbI_2 \xrightarrow{THF} [Me_2Si(C_2B_{10}H_{11})Cp]_2Yb(THF)_2 \qquad (8\text{-}22)$$

式(8-22)的产物经^1H NMR 证明为反磁性化合物，^{11}B NMR 证明了碳硼烷也没有被还原，X 射线结构分析进一步证明了式(8-22)产物为二价镱配合物。

上述结果说明形成式(8-21)碳硼烷被还原可能经过二价钐配合物中间体。为此，提出了下述经过分子内及分子间的电子转移机理（图式 8-22)：两当量的 $Me_2Si(CpNa)(C_2B_{10}H_{11})$ 与 SmI_2 反应，首先生成 $[Me_2Si(C_2B_{10}H_{11})Cp]_2Sm^{II}$ (**A**)，此二价中间体通过分子内电子转移使其中一个碳硼烷还原为一价负离子，二价钐同时被氧化为三价钐产生中间体(**B**)，另一分子的 **A** 通过分子间向碳硼烷一价负离子转移一个电子，使碳硼烷被还原为二价负离子，钐同时被氧化为三价钐，经配体重组后得到式(8-21)产物及未经鉴定的另一产物。



图式 8-22 $[\eta^5:\eta^6\text{-}Me_2Si(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{11})]Sm$ 形成的可能机理

后来这一个反应被拓展到如图 8-1 所示的配体与 SmI_2 的反应，并同样分离得碳硼烷被还原的产物[61]。

当 $[Me_2Si(C_2B_{10}H_{11})(C_9H_6)]Na$ 与 SmI_2 以 1∶1 或 2∶1 当量比反应时，均产生三价钐配合物，碳硼烷同时被还原，这个结果与形成式(8-21)产物的结果相似[62]（图式 8-23)。

当两当量的 $Me_2C(C_2B_{10}H_{11})CpNa$ 与 SmI_2 反应时，同样分离得到碳硼烷被还原的产物 $[\eta^5:\eta^6\text{-}Me_2C(C_2B_{10}H_{11})Cp]_2Sm(THF)_2$ 及 $[Me_2C(C_2B_{10}H_{11})Cp]_3Sm^{III}$ （图式 8-24)[63]。

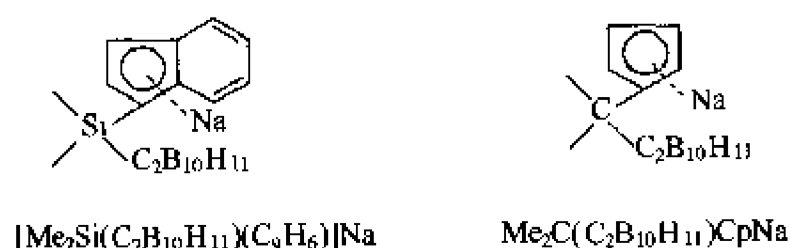
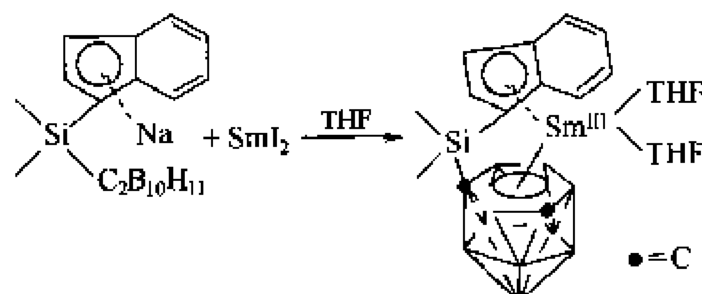
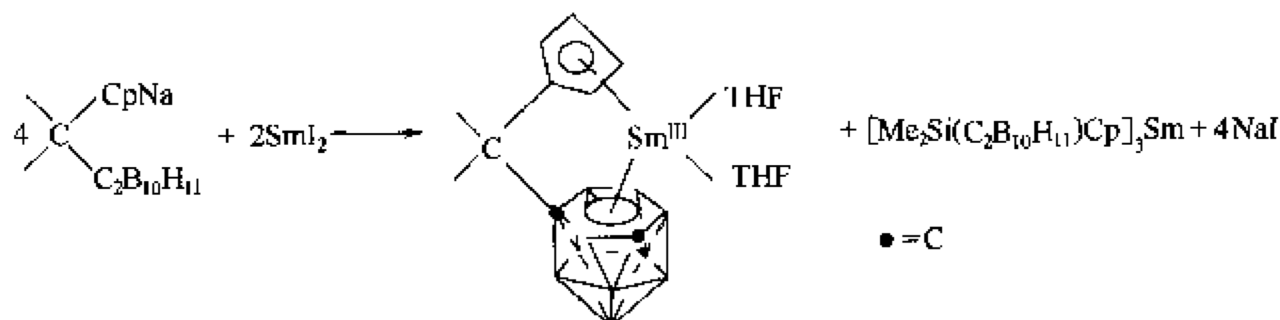


图 8-1　取代茚或环戊二烯



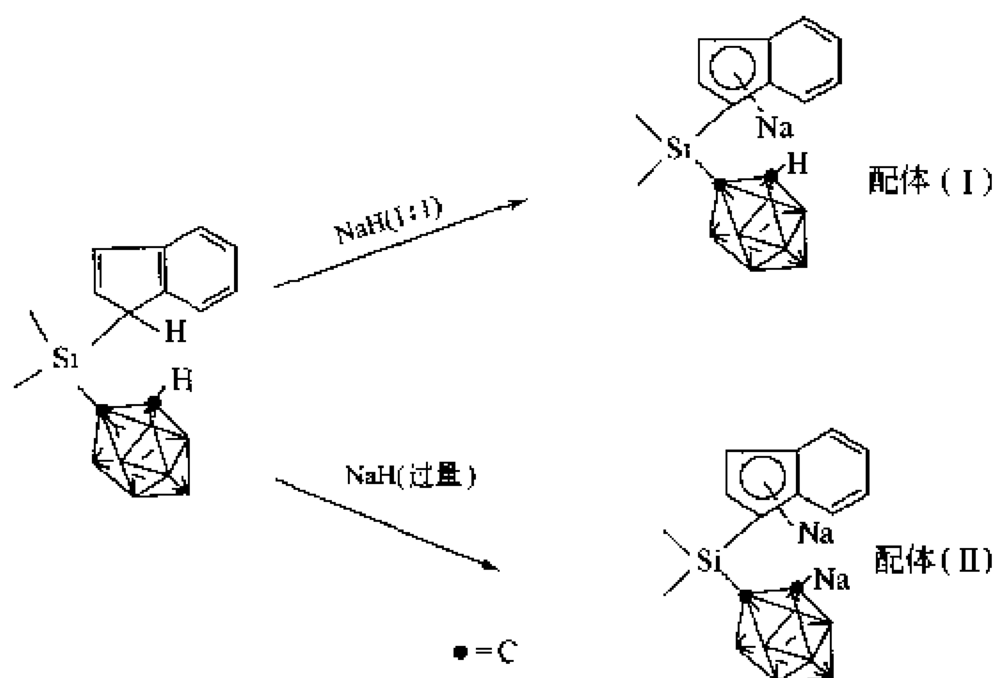
图式 8-23　$[Me_2Si(C_2B_{10}H_{11})(C_9H_6)]Na$ 与 SmI_2 的反应

这一结果说明了式(8-21)反应中未经鉴定的产物可能为$[Me_2Si(C_2B_{10}H_{11})Cp]_3Sm$。



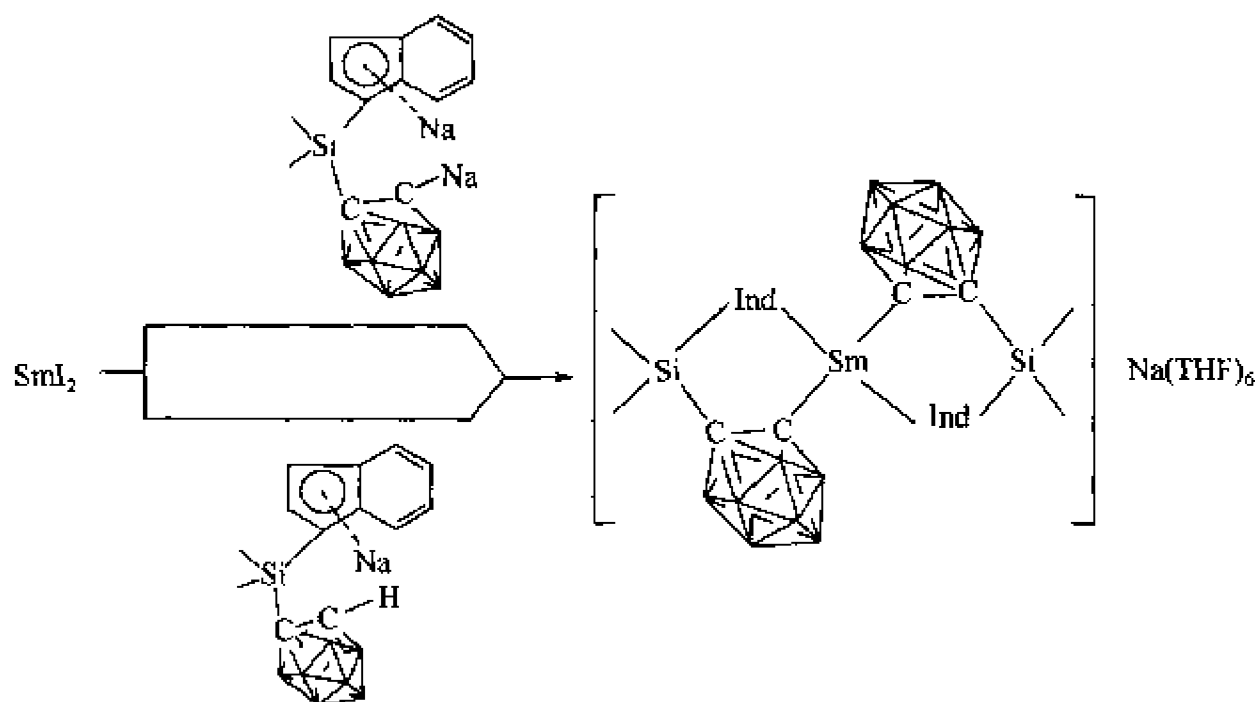
图式 8-24　$Me_2C(C_2B_{10}H_{11})CpNa$ 与 SmI_2 的反应

与硅桥联环戊二烯基碳硼烷不同的是，硅桥联的茚基碳硼烷，与过量的 NaH 反应，可以产生二价负离子（图式 8-25）。



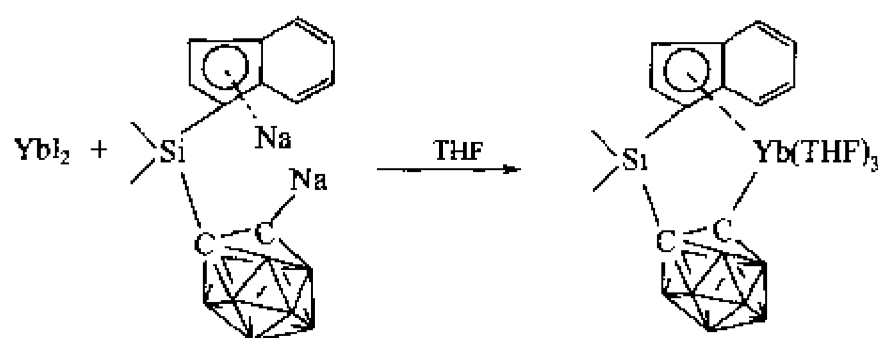
图式 8-25　硅桥联的茚基碳硼烷与 NaH 的反应

当 SmI_2 先与一当量的配体Ⅱ反应，接着再与一当量的配体Ⅰ反应，分离得到非预期的碳硼烷中 C-H 键被还原的产物（图式 8-26），而不是碳硼烷被还原为二价负离子的如图式 8-23的产物[62]。产物经^{1}H NMR、X 射线鉴定为三价钐配合物。



图式 8-26　SmI_2 与配体(Ⅱ)和配体(Ⅰ)的反应

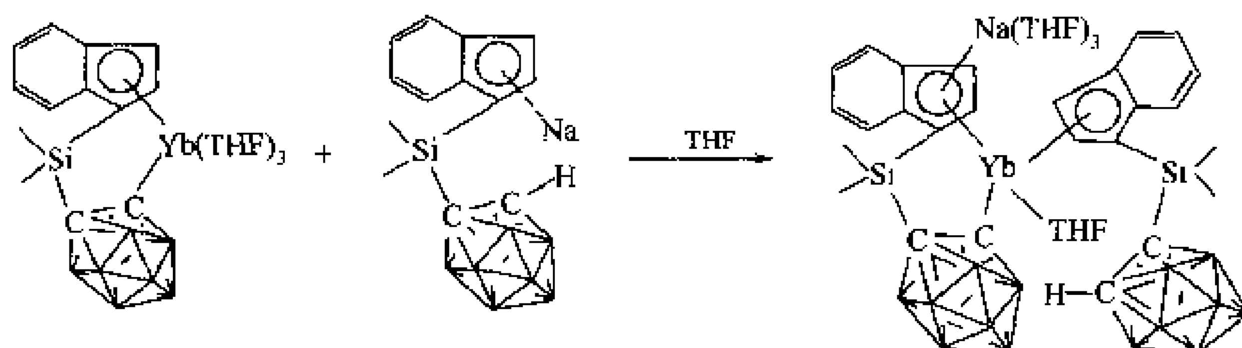
为探索形成图式 8-26 产物可能经过的中间体及反应机理，作者研究了配体Ⅱ与 YbI_2 的反应。当 YbI_2 与 1 当量的配体Ⅱ反应时，首次分离得到既含有 π 配体，又含有 Ln-C σ 键配体的二价镱配合物，并经^{1}H NMR、^{11}B NMR 及 X 射线分析表征（图式 8-27）。



图式 8-27　YbI_2 与配体Ⅱ的反应

这个产物的分离及鉴定，说明形成图式 8-26 产物可能首先经过二价钐中间体 [η^5 : η^1-$Me_2Si(C_2B_{10}H_{11})(C_9H_6)$]$Sm(THF)_3$。

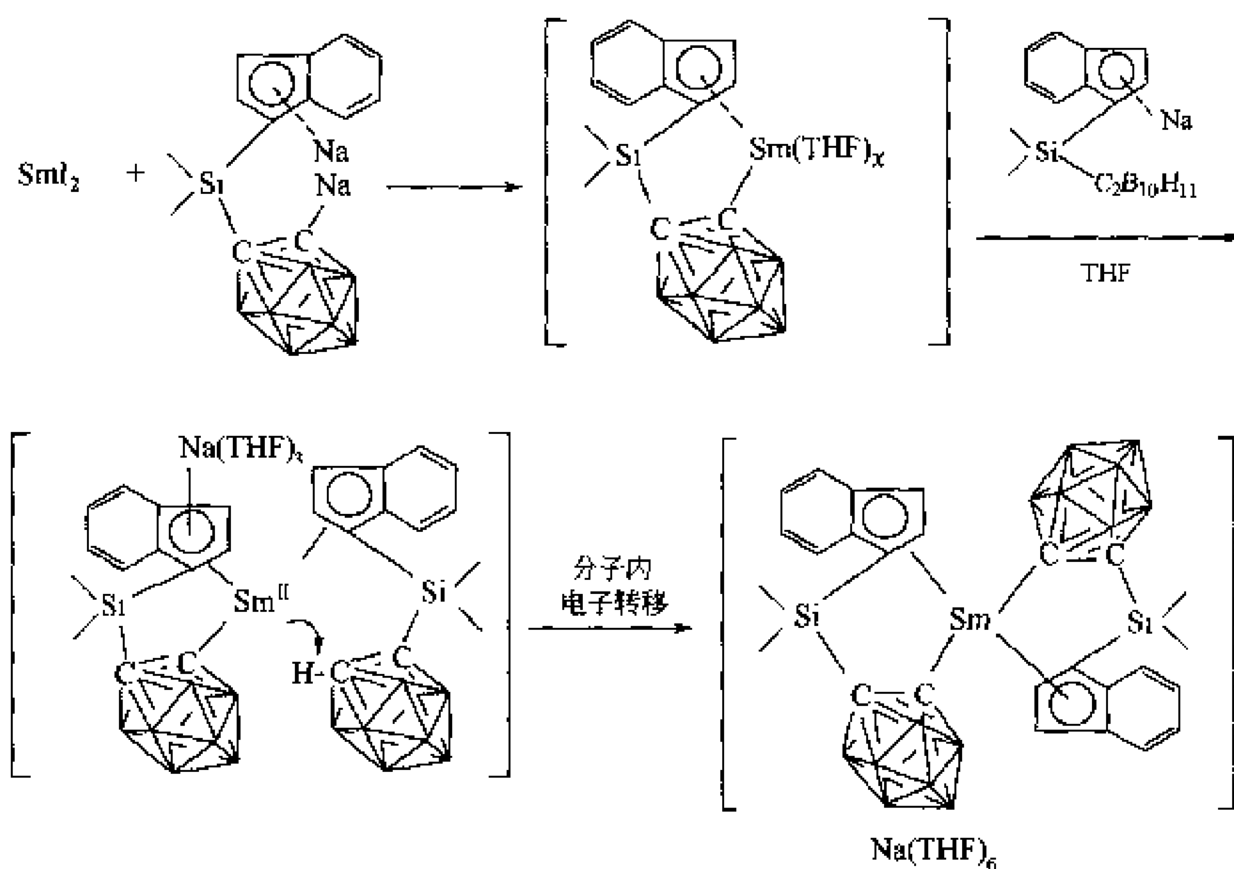
当图式 8-27 的产物 [η^5 : η^1-$Me_2Si(C_2B_{10}H_{11})(C_9H_6)$]$_2Yb(THF)_2$ 再与配体Ⅰ反应时，分离得到二价镱配合物，见图式 8-28。



图式 8-28　图式 8-27 的产物与配体Ⅰ的反应

上述反应产物经波谱及 X 射线结构分析证明了其结构。上述结果说明形成图式 8-26 产物可能经过以下过程，配体Ⅱ与 SmI_2 反应先生成 [η^5 : η^1-Me_2Si $(C_2B_{10}H_{11})(C_9H_6)$]$_2Sm(THF)_2$，这个中间体接着再与配体Ⅰ反应生成图式 8-28 的钐配合物中间体 [{(η^5 : η^1-

$Me_2Si(C_2B_{10}H_{10})$-$(C_9H_6)\}Sm(THF)[\eta^5$-$Me_2Si(C_2B_{10}H_{11})(C_9H_6)]Na(THF)_3$，此中间体接着再进行分子内的电子转移，最后形成碳硼烷中 C-H 键被还原的产物（图式 8-29）。



图式 8-29 碳硼烷中 C-H 键被还原的产物的合成

研究还发现配体不同时，配合物的反应性不同。如硅桥联的配体可以分离得到图式 8-28 的二价镱配合物，但是当桥联原子变成碳或硼时（图 8-2），无论是钐或镱，均表现相同的反应性[64, 65]。

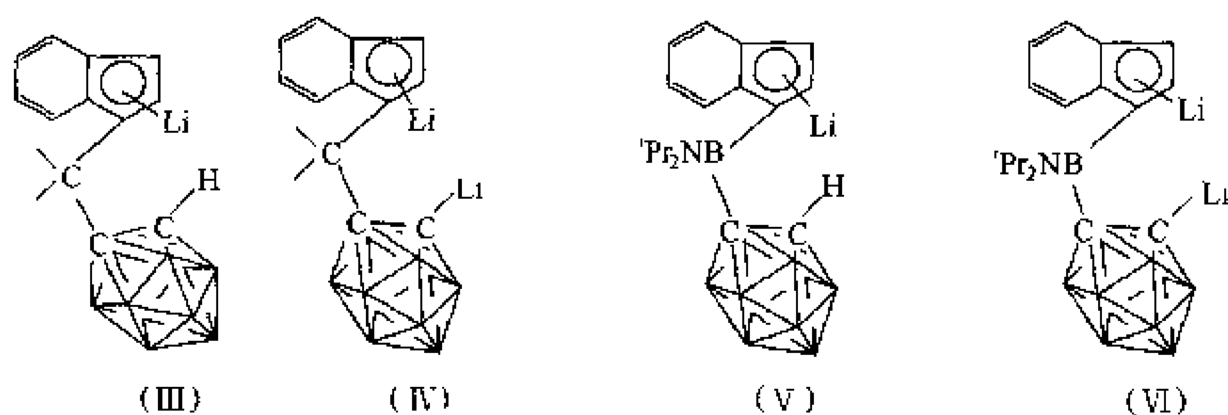


图 8-2 碳(硼)桥联的茚基碳硼烷与 NaH 反应的产物

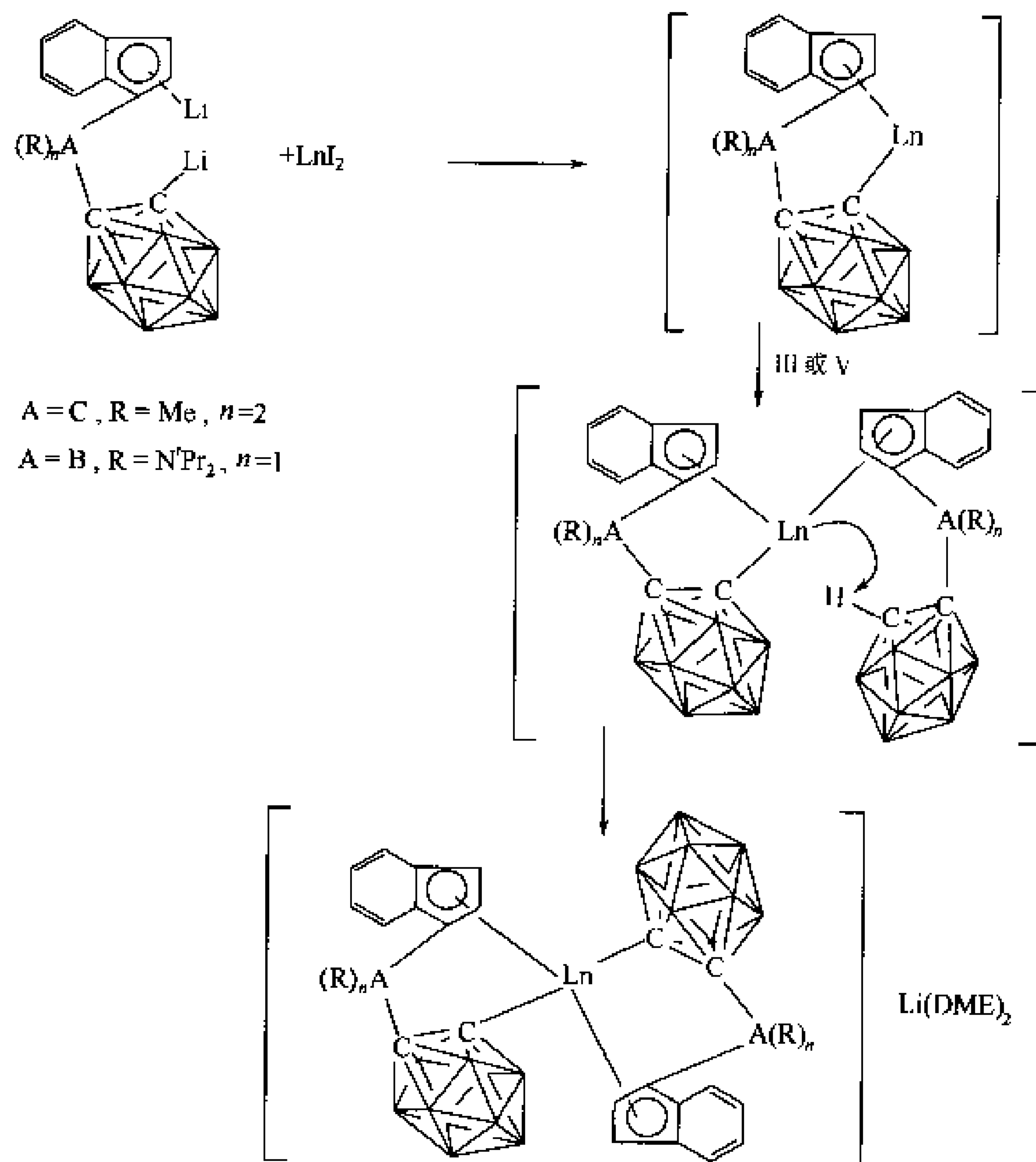
图 8-2 中的Ⅳ或Ⅵ，先与 1 当量的 LnI_2(Ln = Yb，Sm)反应，接着分别再与 1 当量的Ⅲ或Ⅴ反应时，则只能分离得到 C-H 键被还原的产物（图式 8-30）。最终产物经过 X 射线分析证明其结构。

作者还发现，无论是Ⅳ或Ⅵ与 1 当量 SmI_2 反应，最后分离得到经 X 射线证明的三价钐的配合物（图式 8-31）。

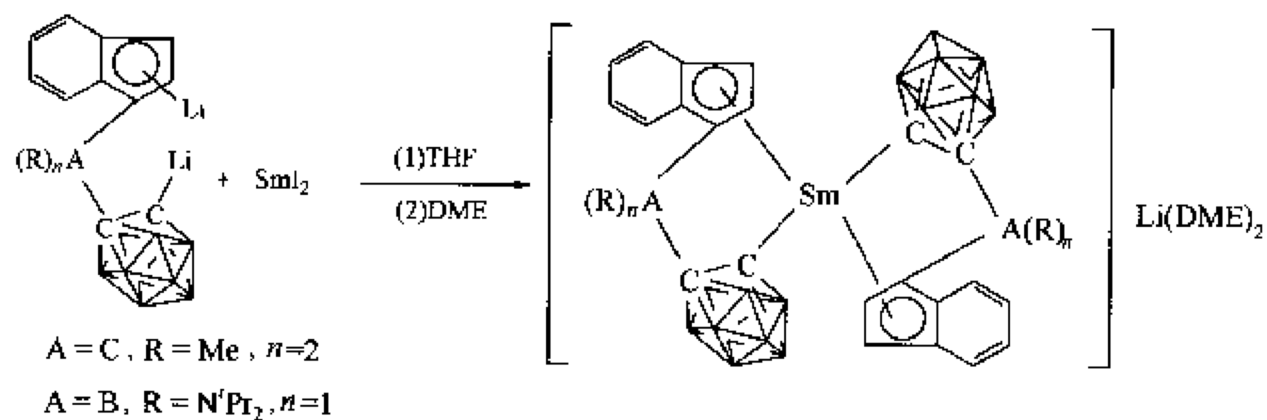
为研究上述氧化还原反应可能的机理，选择还原性弱的 Yb^{2+} 来考察反应可能涉及的中间体。

等当量的Ⅳ与 YbI_2 在 THF 中反应，接着用 DME（乙二醇二甲醚）重结晶时，分离得二价镱配合物(图式 8-32)。

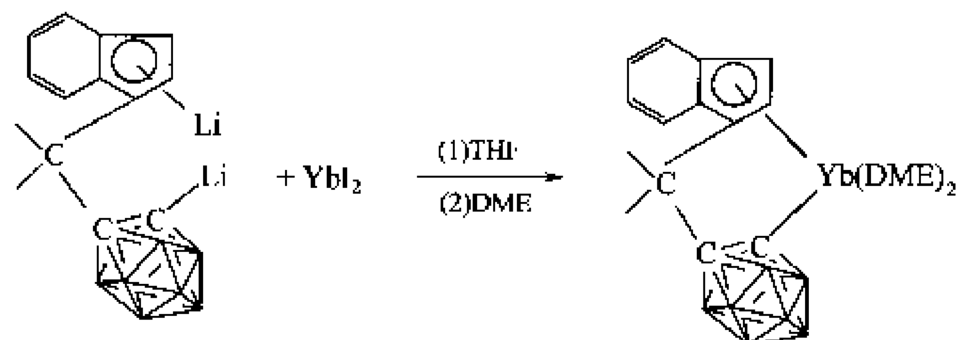
上述产物经过详尽的波谱及元素分析证明，其结构经单晶 X 射线衍射证明为二价镱配



图式 8-30 C-H 键被还原的产物的合成



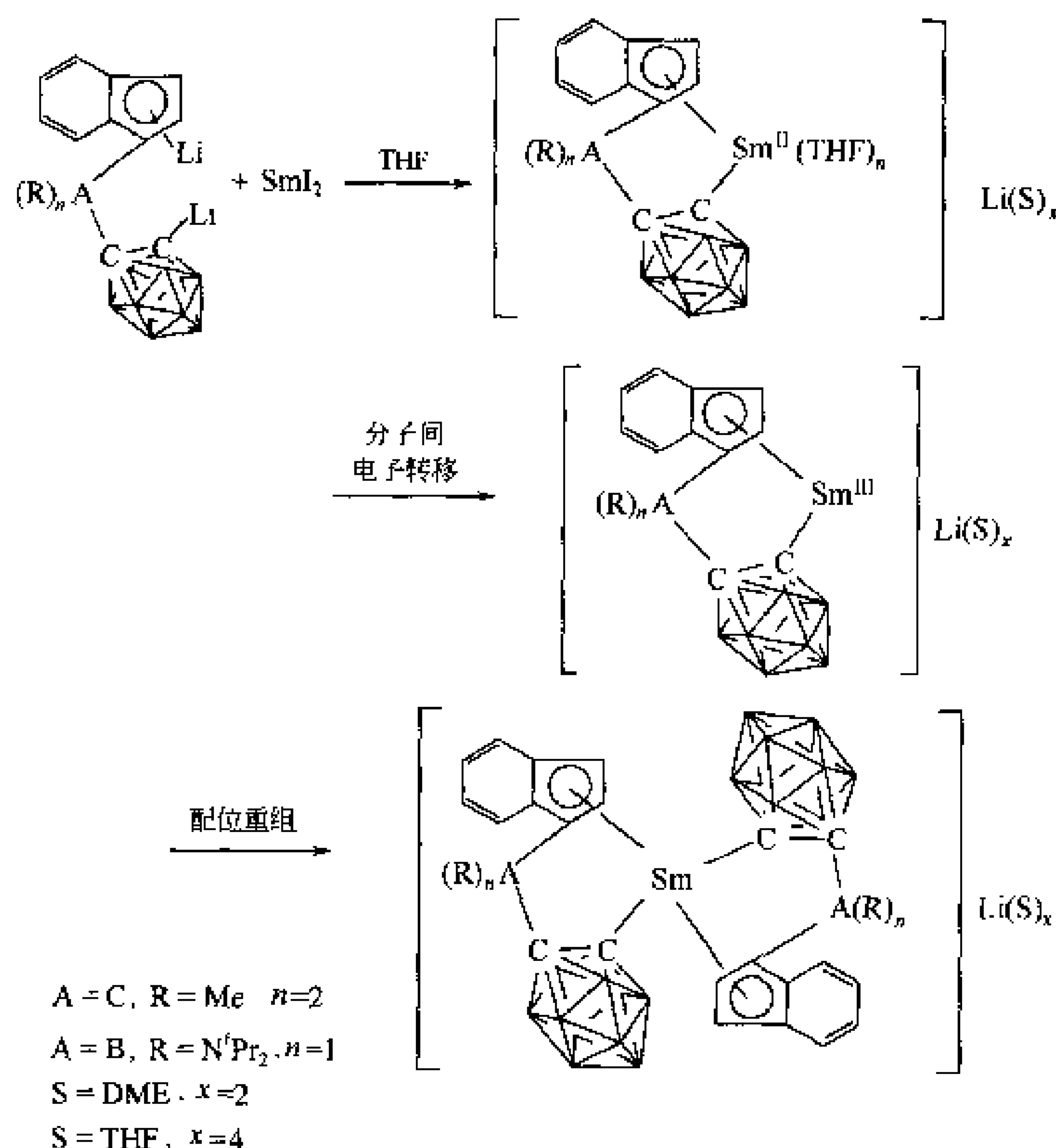
图式 8-31 三价钐的配合物的合成



图式 8-32 二价镱配合物的合成

合物。这一结果说明形成图式 8-31 三价钐配合物，可能经过二价钐中间体，这个中间体再

经过分子间的电子转移，二价钐被氧化为三价，形成三价钐中间体，三价钐中间体接着再进行配体重组反应，转变成最终图式 8-31 产物，可能的过程如下（图式 8-33）。



图式 8-33 三价钐配合物合成的机理

以上结果说明在桥联环戊二烯(茚)基碳硼烷体系中，随着配体的不同，镱或者钐的配合物表现出不同的还原性。为进一步研究配体取代基对二价钐还原性的影响，作者合成了以下两个配体（图 8-3）。

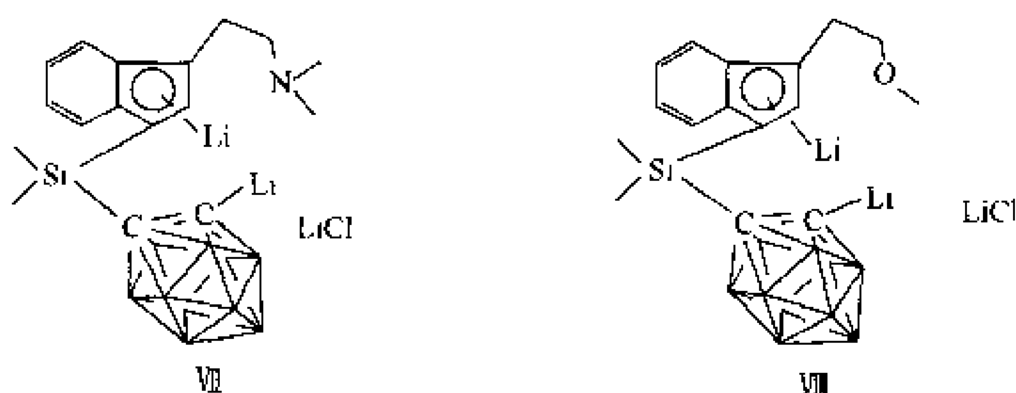
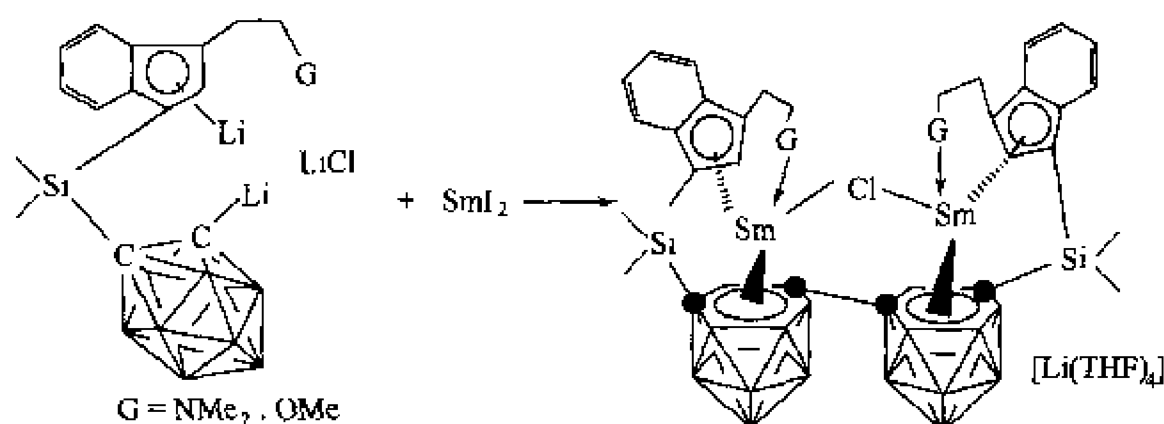


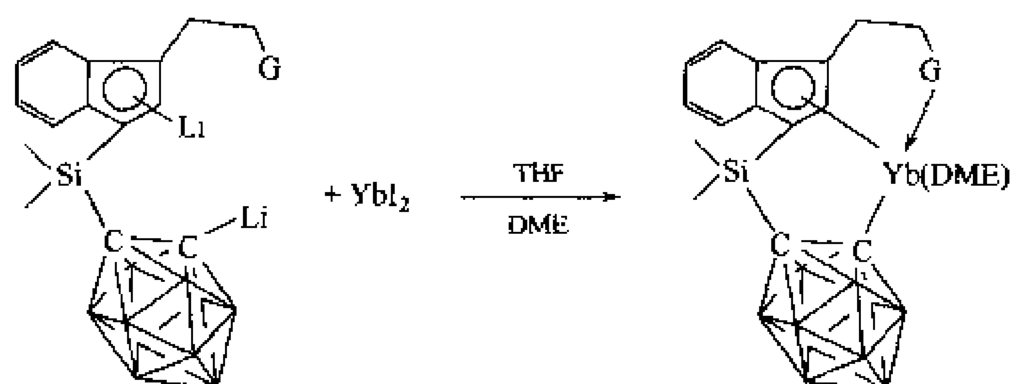
图 8-3 配体Ⅶ和配体Ⅷ

上述配体Ⅶ或配体Ⅷ与等物质的量的 SmI_2 反应，分离得到碳硼烷偶联及碳硼烷同时被还原的产物(图式 8-34)[66]。为研究这一反应的机理，作者研究了上述配体Ⅶ或配体Ⅷ与 YbI_2 的反应，当配体Ⅶ或Ⅷ与 1 当量的 YbI_2 反应，接着用 DME 重结晶，分离得到二价镱配合物，所有配合物均经详尽的波谱及元素分析鉴定，其结构经 X 射线衍射分析确认（图式 8-35）[67]。

这一结果说明，形成图式 8-34 产物可能经过类似图式 8-35 的二价钐配合物中间体，然后这个配合物再发生分子内电子转移产生碳硼烷被还原为负一价离子的中间体，二价钐同时被氧化为三价钐，这个中间体中 Sm-C σ 键断裂并产生碳硼烷负离子基，这个负离子基然后

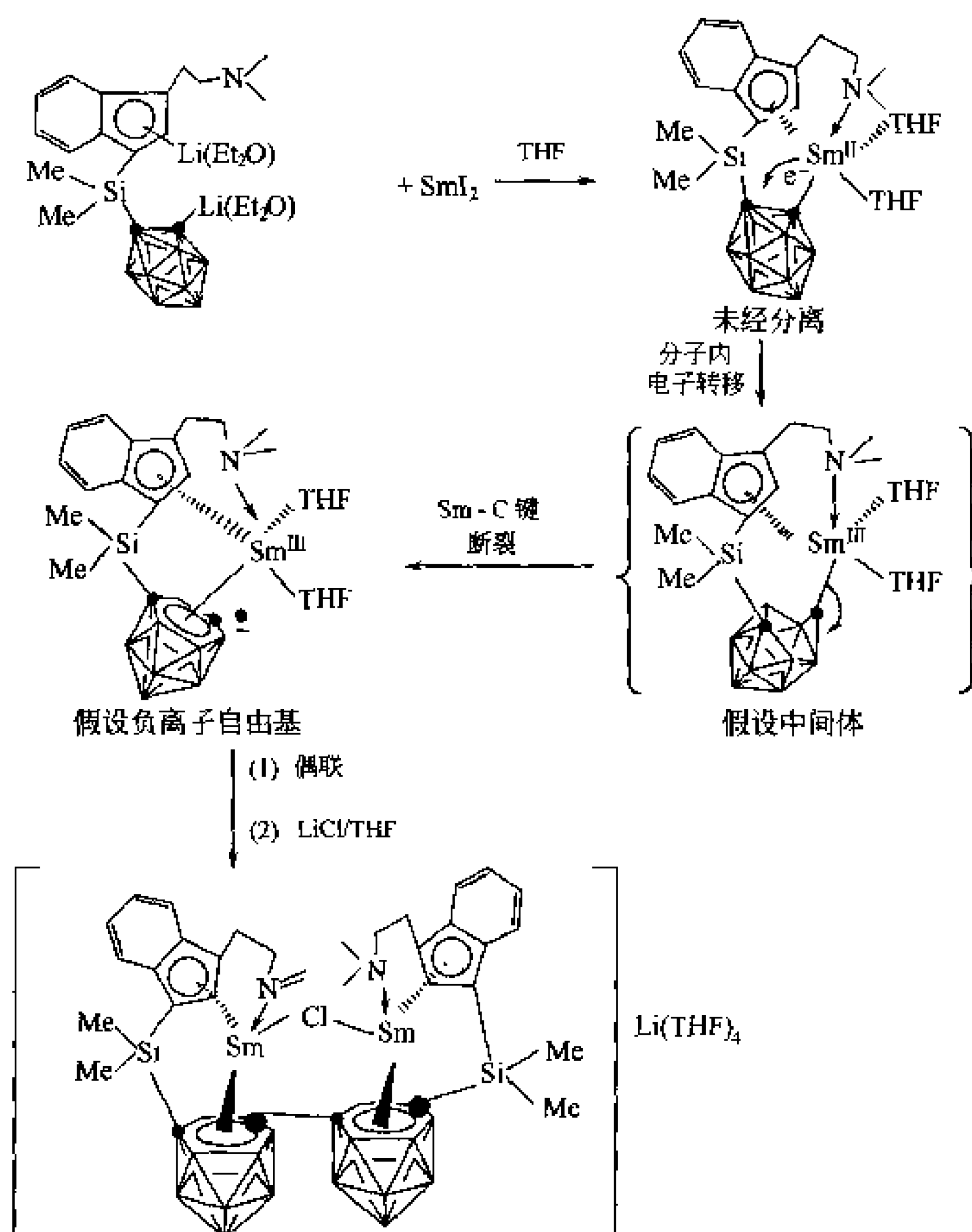


图式 8-34 配体Ⅶ和配体Ⅷ与 SmI_2 的反应



图式 8-35 配体Ⅶ或配体Ⅷ与 YbI_2 的反应

偶联产生偶联碳硼烷物种，接着再与体系中 Cl^- 离子配位产生最终图式 8-34 产物。该产物经波谱及元素分析鉴定，结构经 X 射线衍射分析确认（图式 8-36）[68]。



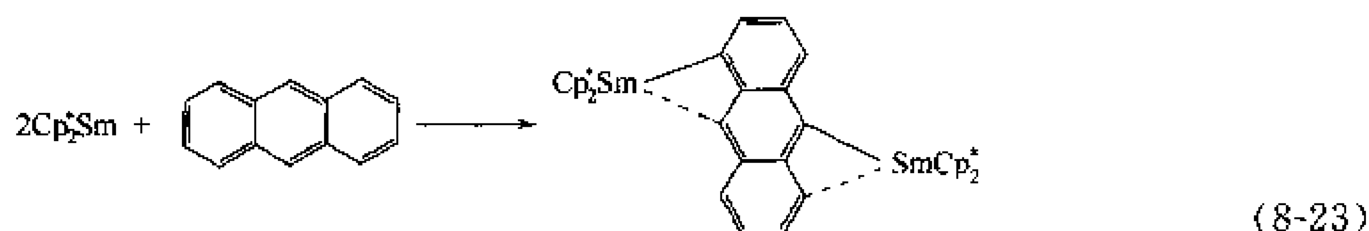
图式 8-36 配体Ⅶ或配体Ⅷ与 SmI_2 的反应历程

8.3 立体位阻稀土金属有机配合物的还原反应

最近，一类三（五甲基环戊二烯基）稀土金属有机配合物$(C_5Me_5)_3Ln$被发现。从而开创了稀土金属配合物还原反应的新领域[16]。

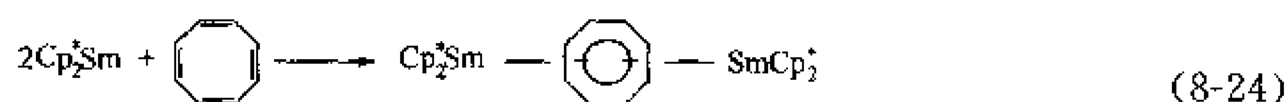
8.3.1 立体位阻配合物$(C_5Me_5)_3Ln$的合成

首例$(C_5Me_5)_3Ln$的合成源于探索二价钐配合物$(C_5Me_5)_2Sm$对不饱和烃类化合物的还原反应研究。研究发现Cp_2^*Sm还原蒽至预期的平面形的二负离子，见式(8-23)[45]。



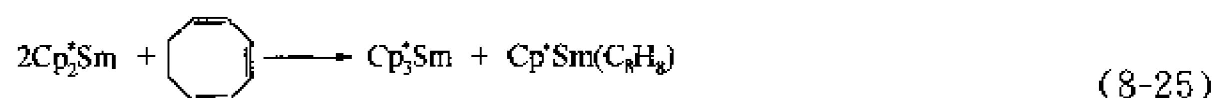
(8-23)

然后，研究Cp_2^*Sm与环辛四烯的反应，希望能得到在两个$[Cp_2^*Sm]^+$阳离子之间夹一个环辛四烯被还原为二负离子的多核配合物[69]，见式（8-24）。



(8-24)

然而，上述反应的双金属配合物并未被分离出来，而分离得到$Cp^*Sm(C_8H_8)$及第一例配合物$(C_5Me_5)_3Sm$。事实上，当两当量的Cp_2^*Sm与环辛四烯混合后立即反应产生$Cp^*Sm(C_8H_8)$及$(C_5Me_5)_3Sm$，见式(8-25)。



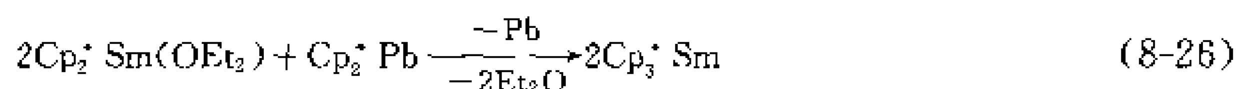
(8-25)

结构分析表明，Cp_3^*Sm结构参数中，无论是键角及键长都比预期值大，说明这类配合物分子中存在立体位阻。

以上事实说明了形成上述立体位阻配合物只要有两种合适的反应物混合即可。尽管式(8-25)说明了Cp_3^*Sm可以被合成，但是，它不是一个理想的合成路线，上述反应式中，Sm和五甲基环戊二烯基均没有被充分利用，而且Cp_3^*Sm只有在副产物$Cp^*Sm(C_8H_8)$被升华后才能分离得到。因此，必须探索更为有效的Cp_3^*Sm合成方法。

第二种合成Cp_3^*Sm的方法也是源于对Cp_2^*Sm的反应性研究。研究发现，Cp_2^*Sm能被用于合成含Se、Bi、As等负离子的配合物[48,49,50]。因此就自然地拓展到Cp_2^*Sm与铅化合物的反应性的研究上，$Cp_2^*Sm(OEt_2)$与Cp_2^*Pb反应可能是一种合成Cp_3^*Sm的合理路线，这里选择易制备的$Cp_2^*Sm(OEt_2)$取代Cp_2^*Sm[70]。

研究发现$Cp_2^*Sm(OEt_2)$与Cp_2^*Pb反应确实可以产生Cp_3^*Sm[70]［式(8-26)］。



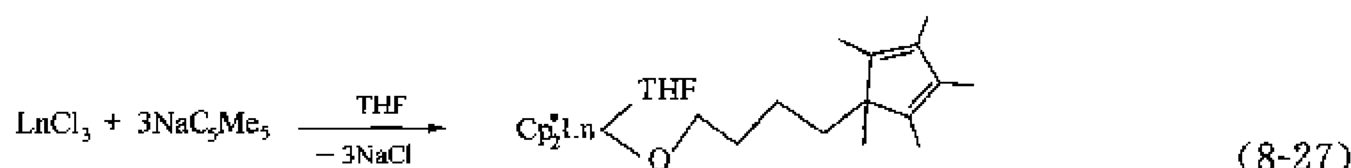
$$2Cp_2^*Sm(OEt_2)+Cp_2^*Pb \xrightarrow[-2Et_2O]{-Pb} 2Cp_3^*Sm \qquad (8\text{-}26)$$

上述合成路线在试剂利用上更合理，而且副产物Pb的分离更简便。

以上Cp_3^*Sm的合成路线均是从二价钐配合物Cp_2^*Sm或$Cp_2^*Sm(OEt_2)$开始，探索从三价稀土金属配合物为起始原料来合成Cp_3^*Sm成为又一研究课题。

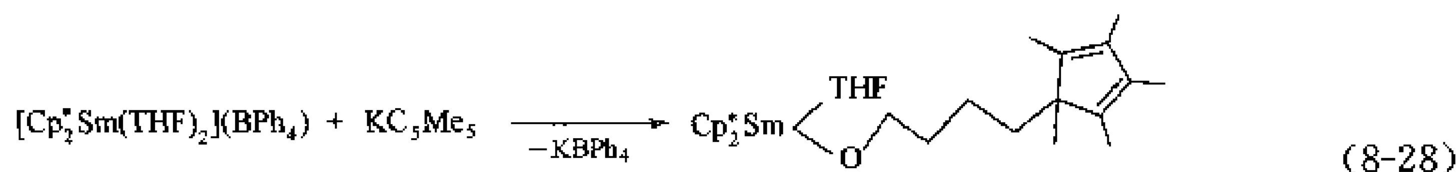
与Wilkinson合成Cp_3Ln路线相似的方法是从无水三氯稀土金属与3当量的C_5Me_5的

钠盐或钾盐反应，但是，在 THF 中反应分离得到的是 THF 开环的产物[71]，见式 (8-27)。



(8-27)

事实上，第一例 THF 开环的产物是从式(8-28)中分离得到的[72]。



(8-28)

上述反应可能是合成 Cp_3^*Sm 的一条路线，因 $[Cp_2^*Sm(THF)_2]^+$ 与 KC_5H_5 反应时形成 $Cp_2^*Sm(C_5H_5)$[73]，见式 (8-29)。

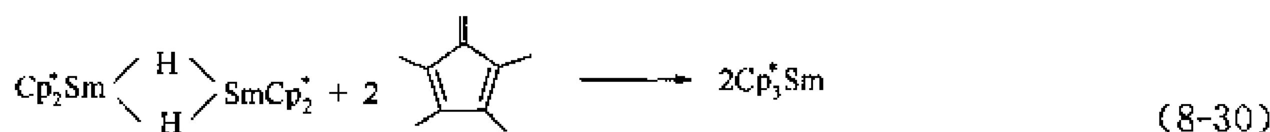


$$[Cp_2^*Sm(THF)_2](BPh_4)+KC_5H_5 \xrightarrow[-KBPh_4]{} Cp_2^*Sm(C_5H_5) \quad (8\text{-}29)$$

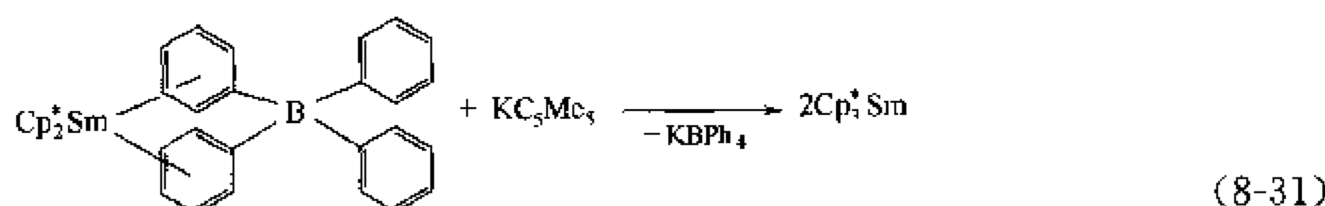
上述反应及后面研究 Cp_3^*Sm 的反应性的结果表明 $[Cp_2^*Sm(THF)_2][BPh_4]$ 与 KC_5Me_5 的反应，可能经过 Cp_3^*Sm 中间体。

在不含 THF 的溶剂体系中，其他的合成 Cp_3^*Ln 路线也可能是成功的，如用已知的 Cp_2^*LnZ[Z＝烃基，$N(SiMe_3)_2$，H 等] 脱去五甲基环戊二烯质子的方法，不幸的是，Cp_2^*SmPh 或 $Cp_2^*Sm(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}C_5Me_4CH_2)SmCp$ 均不能脱去五甲基环戊二烯的质子，说明可能是立体位阻的因素[74]。

可喜的是，发现了两条由三价稀土金属配合物合成 Cp_3^*Sm 的路线，从而避免了在 THF 溶剂中反应导致 THF 的开环反应或利用五甲基环戊二烯的脱质子反应[75]：

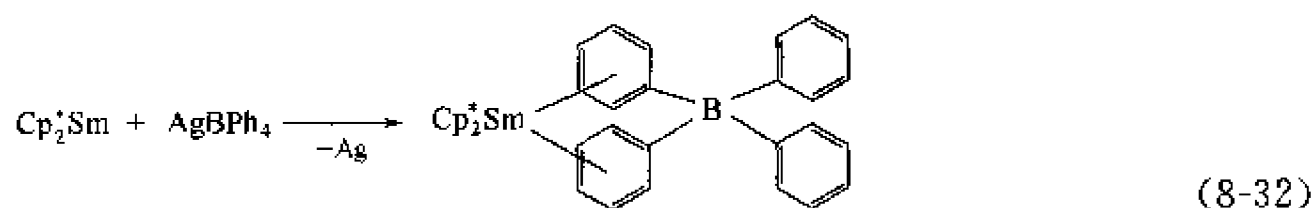


(8-30)



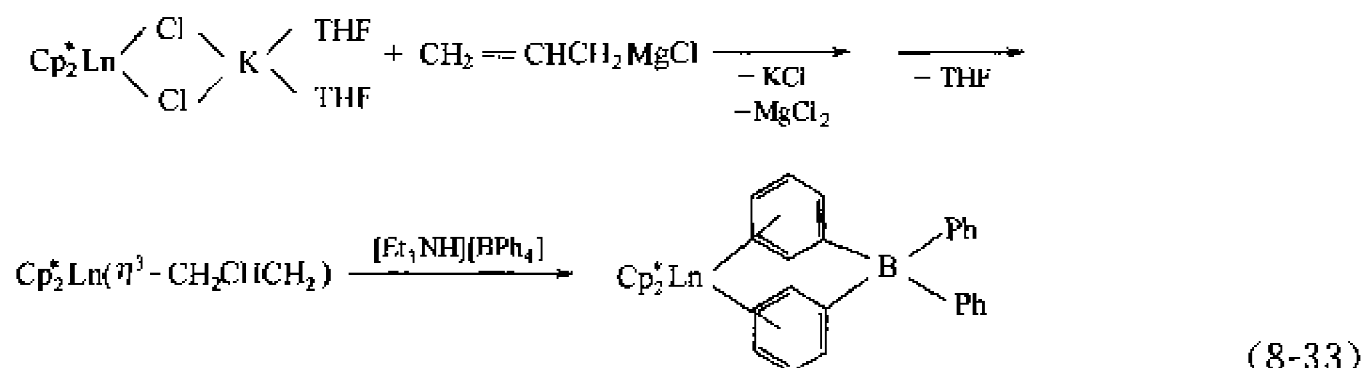
(8-31)

制备非溶剂化的阳离子配合物 $[Cp_2^*Sm][(\mu\text{-}Ph)_2BPh_2]$ 来合成 Cp_3^*Sm 是第四条合理的合成路线[76]，见式(8-32)、式(8-33)。



(8-32)

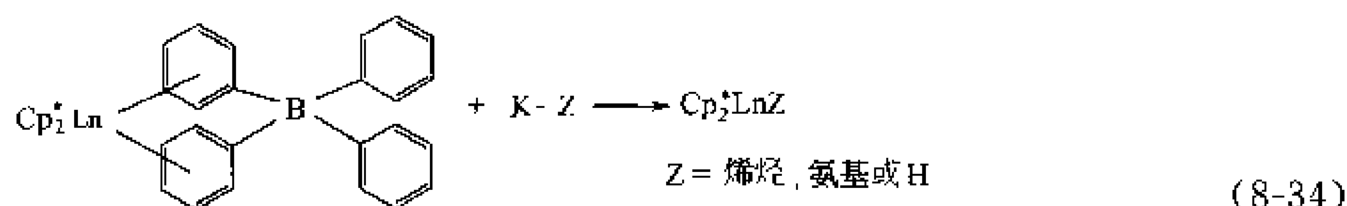
或



(8-33)

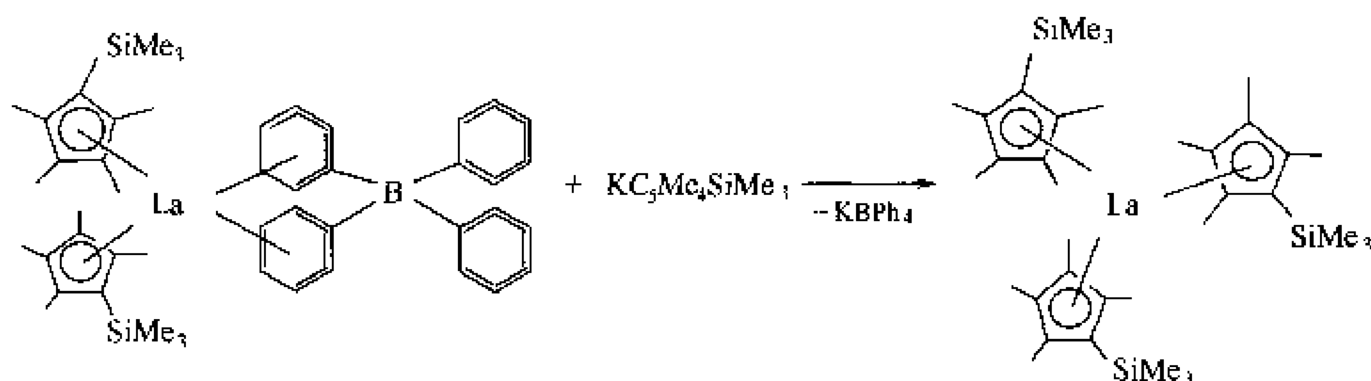
上述阳离子配合物是合成其他镧系金属配合物重要的前体，由它作为起始原料可以合成

一系列不同类型的配合物，见式（8-34）。



（8-34）

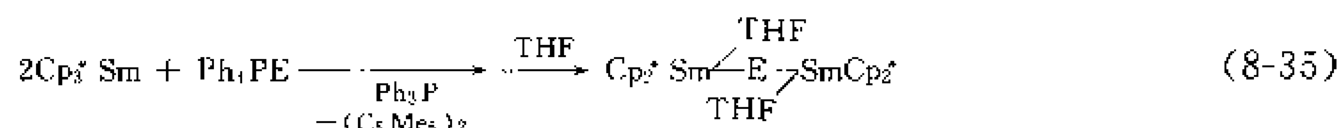
最近，上述类型的阳离子配合物 $Cp_2^*Ln(BPh_4)$ 被用来合成含体积更大的环戊二烯基配体配合物，如 $[C_5Me_4R]_3La(R=Et, Pr, SiMe_3)$[77] 及 $(C_5Me_5)_3Ln(Ln=La, Nd, Gd)$[16]，见图式 8-37。



图式 8-37　$[C_5Me_4R]_3La$（$R=SiMe_3$）的合成

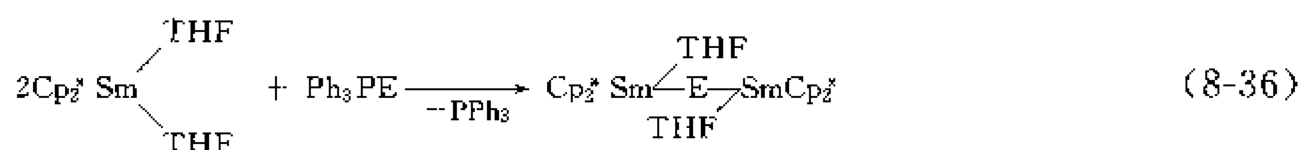
8.3.2　立体位阻稀土金属有机配合物 Cp_3^*Sm 的还原反应

通过研究 Cp_3^*Sm 与 Ph_3PE（E=O，S，Se）的反应发现了 Cp_3^*Sm 的一种新的反应性——还原反应性，Ph_3PE 被还原生成含有 O^{2-}、S^{2-} 或 Se^{2-} 离子的产物 $[Cp_2^*Sm]_2(\mu\text{-}E)$（E=O，S，Se）[78]，见式(8-35)。



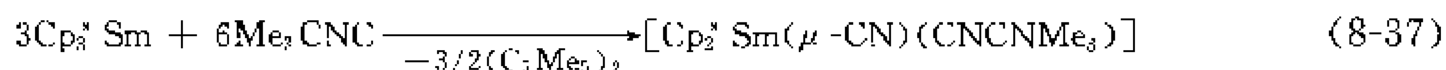
（8-35）

上述反应的产物很快被鉴定，它们与已知的 Cp_2^*Sm 还原 Ph_3PE 产物相似[50]，见式(8-36)。

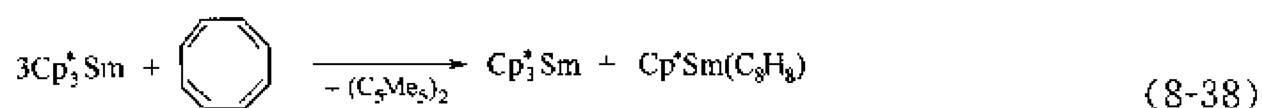


（8-36）

上述结果导致了一系列 Cp_3^*Sm 还原反应［见式(8-37)，式(8-38)］的发现，这些反应所得产物与 Cp_2^*Sm 与底物反应得到相似的三价钐产物。



（8-37）



（8-38）

在上述反应中，反应物和产物中 Sm^{3+} 的氧化态没有发生变化，因此，起还原剂作用的可能是配体，所有反应中副产物 $(C_5Me_5)_2$ 的分离鉴定，进一步说明了在上述还原反应中是配体起还原剂作用[79]［式(8-39)］。



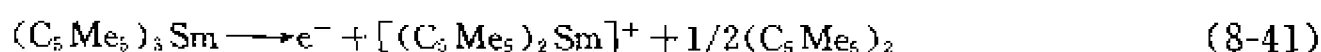
（8-39）

从下列 $(C_5Me_5)_3Sm$ 和 $(C_5Me_5)_2Sm$ 两个反应，可以得知为什么这两个物种起还原反

应产生相同的有机钐单元 $[(C_5Me_5)_2Sm]^+$，这个单元再与被还原的产物相结合产生最终相同的有机钐产物，见式(8-40)、式(8-41)。



$$(C_5Me_5)_2Sm \longrightarrow e^- + [(C_5Me_5)_2Sm]^+ \tag{8-40}$$

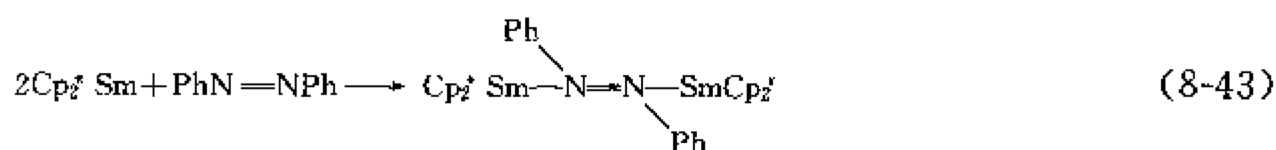


$$(C_5Me_5)_3Sm \longrightarrow e^- + [(C_5Me_5)_2Sm]^+ + 1/2(C_5Me_5)_2 \tag{8-41}$$

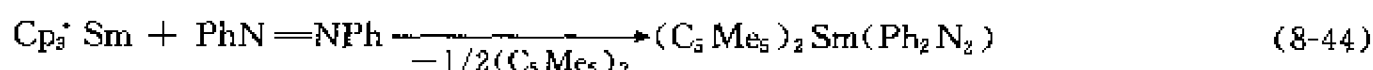
比较下列 $(C_5Me_5)_3Sm$ 和 $(C_5Me_5)_2Sm$ 对 PhN ═NPh 的还原反应[36,37]，说明 $(C_5Me_5)_3Sm$ 的还原性没有 $(C_5Me_5)_2Sm$ 强，从而说明了 $(C_5Me_5)_3Sm$ 的还原反应不是经过 $(C_5Me_5)_2Sm$ 中间体，见式(8-42)～式(8-44)。



$$(C_5Me_5)_2Sm + PhN{=}NPh \longrightarrow (C_5Me_5)_2Sm(Ph_2N_2) \tag{8-42}$$



$$2Cp_2^*Sm + PhN{=}NPh \longrightarrow Cp_2^*Sm{-}N(Ph){=}N(Ph){-}SmCp_2^* \tag{8-43}$$

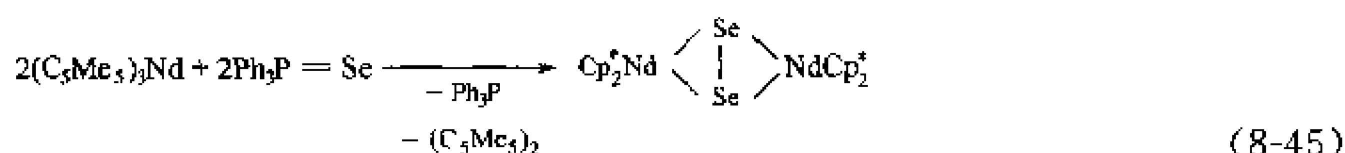


$$Cp_3^*Sm + PhN{=}NPh \xrightarrow[-1/2(C_5Me_5)_2]{} (C_5Me_5)_2Sm(Ph_2N_2) \tag{8-44}$$

改变配体结构，配合物$[Me_2Si(C_5Me_4)_2]Sm(C_5Me_5)$[80]则不具有$(C_5Me_5)_3Sm$ 的还原性，比较 $[Me_2Si(C_5Me_4)_2]Sm(C_5Me_5)$与$(C_5Me_5)_3Sm$ 的键长与键角等参数得知，在 $(C_5Me_5)_3Sm$ 中，大的三个五甲基环戊二烯配体阻碍了形成正常的 Sm-C 键，从而导致了 $(C_5Me_5)_3Sm$ 可以发生还原反应。

8.3.3 稀土金属有机配合物 $(C_5Me_5)_3Nd$ 和 $(C_5Me_5)_3La$ 的还原反应

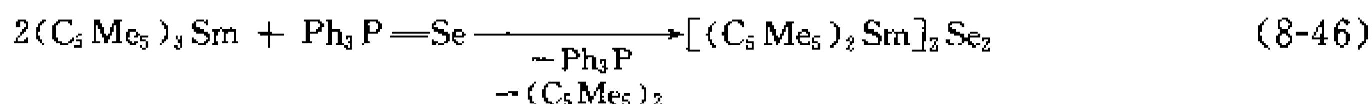
$(C_5Me_5)_3Sm$ 的立体位阻诱导还原反应研究首先被拓展到 $(C_5Me_5)_3Nd$[76]。两当量的 $(C_5Me_5)_3Nd$ 与两当量的 $Ph_3P{=}Se$ 反应分离得到 Ph_3P 及副产物 $(C_5Me_5)_2$[81] [式(8-45)]。



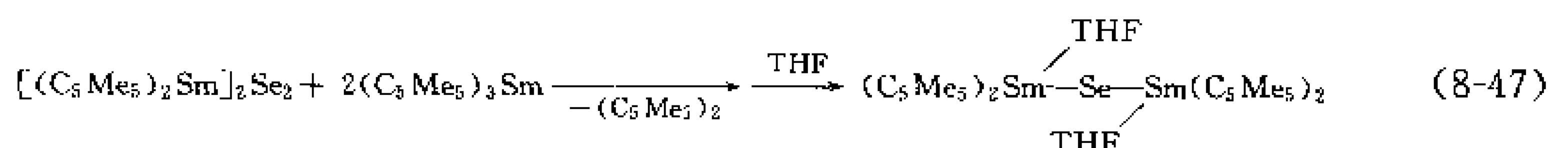
$$2(C_5Me_5)_3Nd + 2Ph_3P{=}Se \xrightarrow[-(C_5Me_5)_2]{-Ph_3P} Cp_2^*Nd(\mu\text{-}Se_2)NdCp_2^* \tag{8-45}$$

上述反应产物 $[(C_5Me_5)_2Nd]_2Se_2$ 的形成说明了$(C_5Me_5)_3Nd$ 是一个单电子还原剂，同时，除 Cp_3^*Sm 之外，其他稀土金属配合物也可以发生立体位阻诱导还原反应，$(C_5Me_5)_3Nd$ 还原 $Ph_3P{=}Se$ 的能力比 $(C_5Me_5)_3Sm$ 弱，可能是由于 Nd 的离子半径大，$(C_5Me_5)_3Nd$ 配合物分子没有$(C_5Me_5)_3Sm$ 立体拥挤之故。这个结果进一步说明了由立体位阻诱导引起的还原反应取决于配合物立体拥挤的程度。

基于以上的原理，用 $(C_5Me_5)_3Sm$ 与 $Ph_3P{=}Se$ 计量反应可以分离得到 $[(C_5Me_5)_2Sm]_2Se_2$，而当$(C_5Me_5)_2Sm$ 与 $Ph_3P{=}Se$ 反应不能分离得到此产物，这个产物再进一步地与$(C_5Me_5)_3Sm$ 反应可以分离得到$(C_5Me_5)_2Sm(THF)SeSm(THF)(C_5Me_5)_2$[81]、见式(8-46)、式(8-47)。



$$2(C_5Me_5)_3Sm + Ph_3P{=}Se \xrightarrow[-(C_5Me_5)_2]{-Ph_3P} [(C_5Me_5)_2Sm]_2Se_2 \tag{8-46}$$



$$[(C_5Me_5)_2Sm]_2Se_2 + 2(C_5Me_5)_3Sm \xrightarrow[-(C_5Me_5)_2]{} \xrightarrow{THF} (C_5Me_5)_2Sm(THF){-}Se{-}Sm(THF)(C_5Me_5)_2 \tag{8-47}$$

以上两个反应说明$(C_5Me_5)_3Sm$ 可以作为单电子及双电子还原剂，$(C_5Me_5)_3Sm$ 的还原性在某种程度上与$(C_5Me_5)_2Sm(THF)_x$ 的反应性相似。

$(C_5Me_5)_3La$ 及类似物的合成成功，为研究立体位阻诱导还原反应提供了新的对象。

尽管 $(C_5Me_5)_3La$[77] 立体拥挤的程度比 $(C_5Me_5)_3Sm$ 及 $(C_5Me_5)_3Nd$ 均小，但 $(C_5Me_5)_3La$ 可以还原 $Ph_3P=Se$，并可以分离得到 $[(C_5Me_5)_2La]_2Se_2$。这个产物与 $(C_5Me_5)_3Nd$ 还原 $Ph_3P=Se$ 的产物类似，但是 $(C_5Me_5)_3La$ 不能还原将 $Ph_3P=Se$ 到 $(C_5Me_5)_3Sm$ 对 $Ph_3P=Se$ 的还原程度。在 La 与 Nd 配合物还原反应上有一点不同的是 $(C_5Me_5)_3La$ 对 $Ph_3P=Se$ 的还原反应产物既可以分离出 THF 溶剂配位的产物 $[(C_5Me_5)_2La(THF)]_2Se_2$，又可以分离得到非溶剂配位的产物 $[(C_5Me_5)_2La]_2Se_2$，说明离子半径的影响[16]。

$(C_5Me_5)_3La$ 和 $(C_5Me_5)_3Nd$ 的还原性没有 $(C_5Me_5)_3Sm$ 强的事实进一步证明了 $(C_5Me_5)_3Ln$ 的还原反应不是经过 C_5Me_5-Ln 的均裂形成 $(C_5Me_5)_2Ln$ 中间体的过程。如果是经过二价中间体过程，反应活性必定按照 La ＞Nd＞Sm 的顺序。在对 PhN ═NPh 的反应中，$(C_5Me_5)_2Sm$ 是比 $(C_5Me_5)_3Sm$ 具有更强的还原性，更进一步说明不是经过 C_5Me_5-Ln 均裂形成二价钐配合物 $(C_5Me_5)_2Sm$ 的过程。$(C_5Me_5)_3Ln$ 反应性不同，同时也说明了 $(C_5Me_5)_3Ln$ 所进行的还原反应也不是经过简单的 C_5Me_5-Ln 异裂进行的，如果是这样的话，$(C_5Me_5)_3Ln$ 应表现相同的还原性。

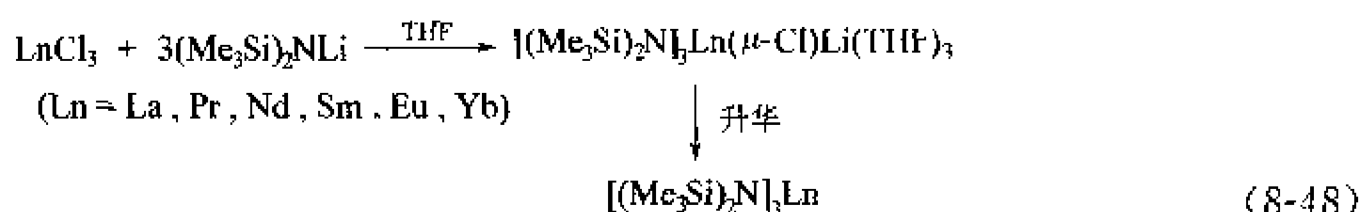
8.4 杂原子配位促进稀土金属有机配合物金属-氮键均裂反应

最近，作者在研究杂原子取代茚化合物与四配位氨基三价稀土金属配合物 $[(Me_3Si)_2N]_3Ln(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ (Ln=Yb，Eu) 反应性时，分离得到含茚基二价稀土金属有机配合物，而不是三价稀土金属配合物。反应经过硅氨基消除/Ln-N 键均裂反应[82]。

8.4.1 $[(Me_3Si)_2N]_3Ln(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 的合成

第一例含 $(Me_3Si)_2N$ 基的四配位稀土金属配合物 $[(Me_3Si)_2N]_3Nd(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 是作为反应的副产物被分离及鉴定的，而这类配合物的合理的合成方法及反应性研究未曾报道。为探索这类配合物 $[(Me_3Si)_2N]_3Ln(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 的合成方法及反应性，作者对此做了系统研究。

无水三氯稀土金属 $LnCl_3$ 与三当量的 $(Me_3Si)_2NLi$ 在 THF 中回流，接着用热的甲苯重结晶，则分离得到 $[(Me_3Si)_2N]_3Ln(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ (Ln = La，Pr，Nd，Sm，Eu，Yb)，这些配合物经升华后得到 $[(Me_3Si)_2N]_3Ln$[82,83]，见式 (8-48)。



(8-48)

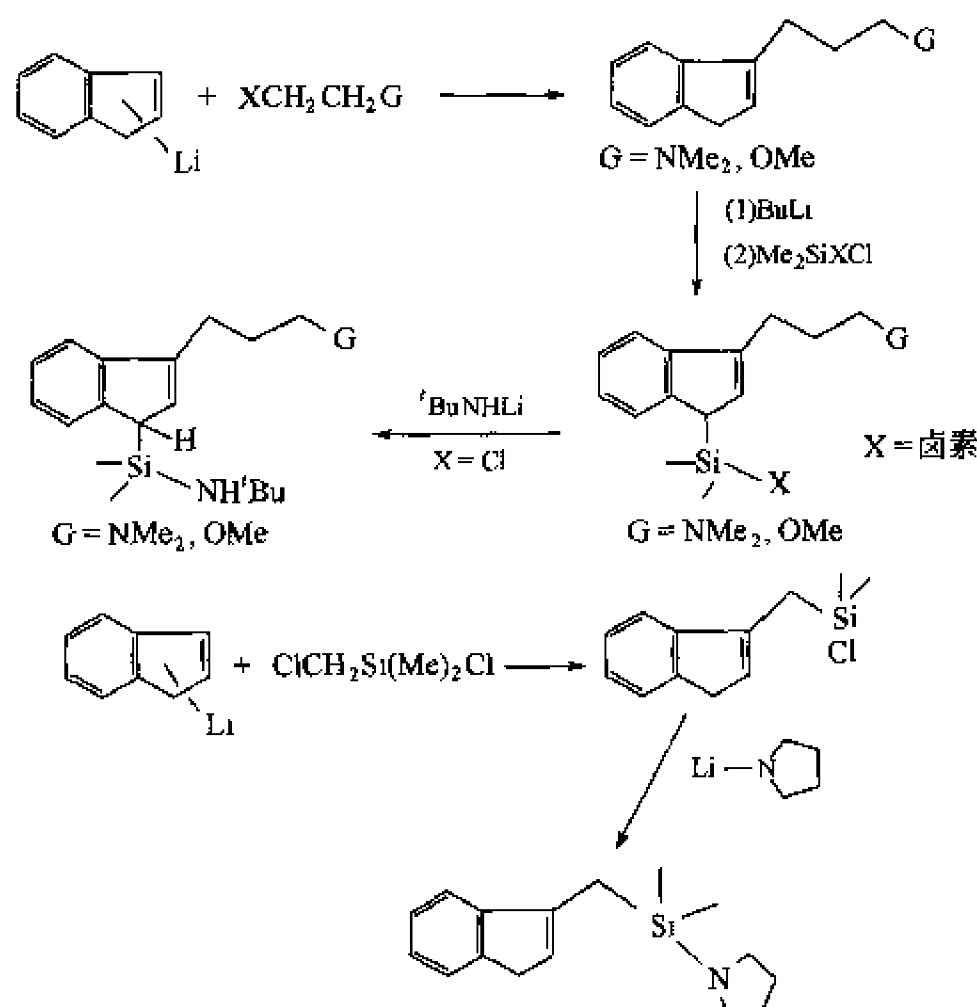
所有四配位配合物均经元素分析、波谱鉴定，其结构经 X 射线衍射得到证实。X 射线分析表明稀土金属与三个氮原子配位及一氯原子配位，而氯桥联一个稀土金属与一个锂原子。

研究表明四配位配合物 $[(Me_3Si)_2N]_3Ln(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ (Ln=La，Pr，Nd，Sm，Yb) 除配合物 $[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 不具有催化 MMA 聚合活性外，其他的四配位配合物 $[(Me_3Si)_2N]_3Ln(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ (Ln=La，Pr，Nd，Sm，Yb) 在 THF、DME、甲苯及己烷中均可以作为单一组分催化剂催化 MMA 聚合[83]。而这些配合物在极性

溶剂 THF、DME 中的催化活性比在非极性溶剂中催化活性好，同样条件下 $[(Me_3Si)_2N]_3Ln$ 几乎没有催化活性，这一结果说明，上述四配位氨基稀土金属配合物中起催化活性的中间体可能不是 $[(Me_3Si)_2N]_3Ln$[83]。

8.4.2 含杂原子取代基茚化合物的合成

采用下列路线，作者合成了一系列含杂原子取代茚化合物[84]（图式 8-38）。

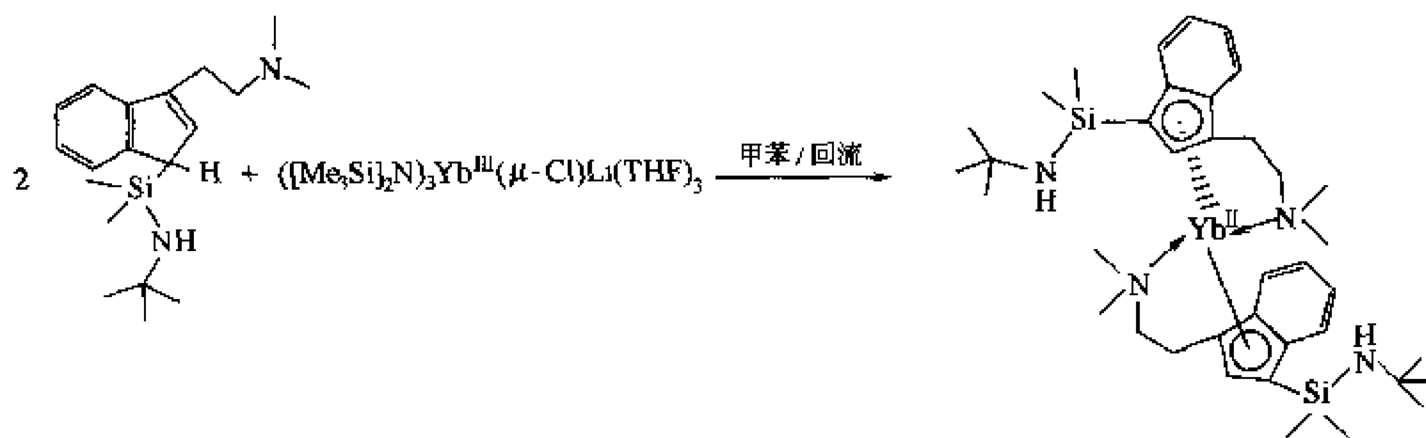


图式 8-38 一系列含杂原子取代茚化合物的合成

上述所有含杂原子取代茚化合物均经元素分析及波谱鉴定[85]。

8.4.3 稀土金属配合物的 Ln-N 键均裂反应及机理研究

当两当量的 $Me_2Si(NH^tBu)(Me_2NCH_2CH_2C_9H_6)$ 与一当量的四配位三价镱配合物 $[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 反应时，分离得到二价镱配合物 $[\eta^5:\eta^1\text{-}Me_2Si(NH^tBu)(Me_2NCH_2CH_2C_9H_5)]_2Yb$(图式 8-39)。



图式 8-39 二价镱配合物的合成

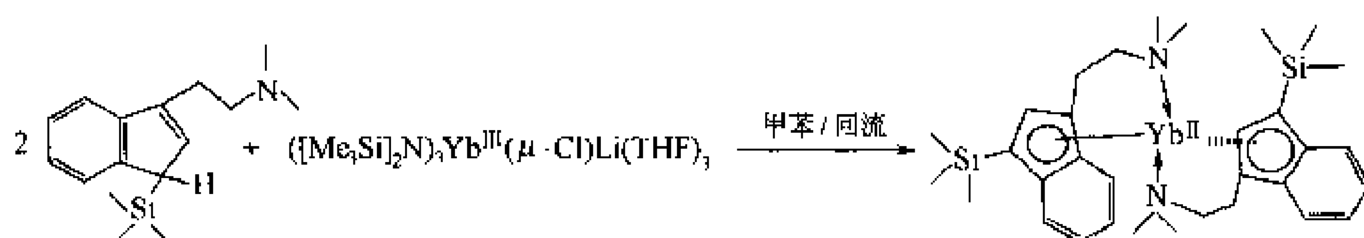
核磁分析表明，上述化合物是一个反磁性物质，说明中心金属氧化态为+2，为进一步证明配合物的结构，作者得到上述反应产物的单晶，X 射线衍射分析表明，中心金属为+2 氧化态，中心金属与两个茚基以 η^5 形式成键，与 N,N-二甲氨基上的 N 原子以 η^1 形式配位。整个分子是一个对称结构，从而排除了其中一个 N^tBu 与中心金属成键的可能性，因此进一步说明了中心金属的氧化态为+2。

形成上述二价镱配合物，说明反应经过一个还原过程，为进一步研究形成二价镱配合物的过程或机理，考察了反应体系中生成的其他物种。

取部分上述反应体系的反应液，经水解后用色谱质谱联谱检测，检测到 $[Me_2Si(NH^tBu)(Me_2NCH_2CH_2C_9H_5)]_2$、$HN(SiMe_3)_2$ 及少量偶联产物 $[(Me_3Si)_2N]_2$。偶联产物 $[(Me_3Si)_2N]_2$ 的形成及二价镱配合物的分离鉴定说明形成图式 8-39 产物可能经过 Ln-N 键均裂过程。

为进一步研究上述还原消除反应的机理，作者考察了叔丁氨基、硅取代基及 *N*,*N*-二甲氨基乙基等取代基及温度对反应的影响。

两当量的 $Me_2NCH_2CH_2C_9H_6SiMe_3$ 与 $[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 在甲苯中回流，得到 $[\eta^5:\eta^1\text{-}Me_2NCH_2CH_2C_9H_5SiMe_3]_2Yb^{II}$（图式 8-40），核磁研究表明，所得化合物为反磁性化合物，说明中心金属氧化态可能为+2，X 射线衍射分析表明，所得化合物中心金属氧化态为+2，中心金属与两个茚配体上的五元环以 η^5 形式配位，与 *N*,*N*-二甲氨基上两个氮原子分别以 η^1 形式配位。



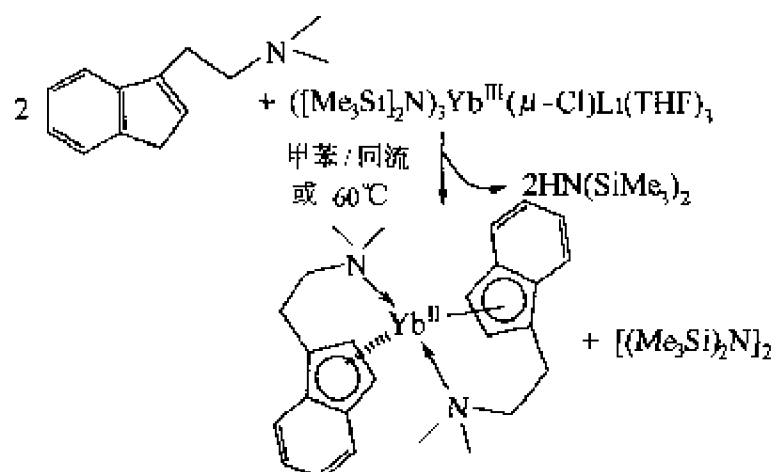
图式 8-40　配合物 $[\eta^5:\eta^1\text{-}Me_2NCH_2CH_2C_9H_5SiMe_3]_2Yb$ 的合成

以上结果说明叔丁氨基（NH^tBu）取代基对上述还原消除反应没有影响。

为排除 Si-C 均裂发生还原反应的可能性，作者研究了 $Me_2NCH_2CH_2C_9H_7$ 与 $[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 的反应性。两当量的 $Me_2NCH_2CH_2C_9H_7$ 与一当量的 $[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 在甲苯中回流或在 60℃ 下反应，分离得到 $[\eta^5:\eta^1\text{-}Me_2NCH_2CH_2C_9H_6]_2Yb^{II}$（图式 8-41）。

核磁研究表明，所得化合物为反磁性物质，说明中心金属的氧化态可能为+2。X 射线衍射分析表明，上述配合物中中心金属氧化态为+2，中心金属与两个氮原子及茚配体中的五元环配位，构成变形四面体结构。

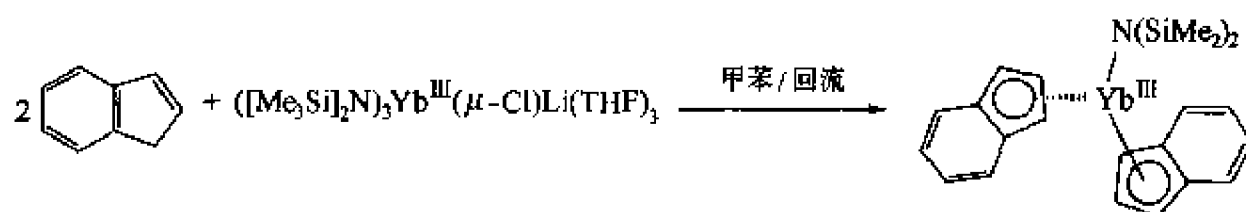
上述结果表明，NH^tBu、硅取代基对形成二价镱配合物的反应没有影响，同时也排除了 Si-C 键均裂还原 Yb^{3+} 到 Yb^{2+} 的可能性。为进一步研究反应的机理，作者研究了不含杂原子取代基的茚与 $[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 的反应性。



图式 8-41　配合物 $[\eta^5:\eta^1\text{-}Me_2NCH_2CH_2C_9H_6]_2Yb$ 的合成

两当量的茚(C_9H_8)与一当量的 $[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 在甲苯中回流，产生一个

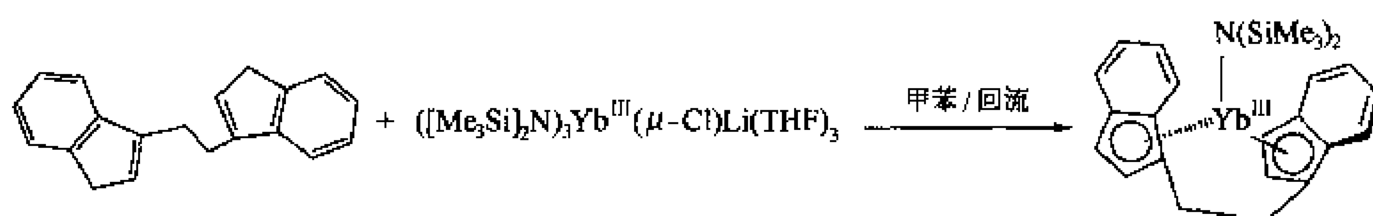
蓝色的固体化合物（图式 8-42）。



图式 8-42 蓝色的固体化合物的合成

核磁研究表明，所得配合物为顺磁性物质，说明中心金属的氧化态可能为+3，试图培养出适合 X 射线分析的上述配合物的单晶，没有获得成功，可能是由于上述配合物在溶液中差向异构化的原因，致使结晶出的晶体均为多晶。

为克服这一困难，作者研究了双亚甲基桥联茚化合物与 $[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 的反应（图式 8-43）。



图式 8-43 乙基桥联茚化合物参与的反应

两当量的 1,2-二(茚基)乙烷与 $[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 反应产生蓝色固体化合物，核磁研究表明，该化合物为顺磁性物质，说明中心金属的氧化态可能为+3，X 射线衍射分析表明，中心金属氧化态为+3，中心金属与两个茚基中的五元环以 η^5 形式配位，与 $N(SiMe_3)_2$ 配体形成 Ln-N σ 键。用上述反应所得配合物的结构参数与文献报道的用复分解反应所得的配合物的结构参数一致[86]。

以上结果说明，*N*,*N*-二甲氨基乙基中的氮原子可能是产生上述二价稀土金属有机配合物的原因，同时，产生二价稀土金属有机配合物可能经过下列三价镱中间体(图 8-4)。

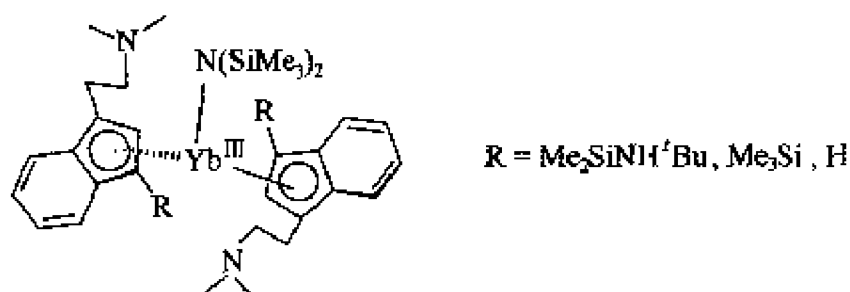


图 8-4 三价镱中间体的结构

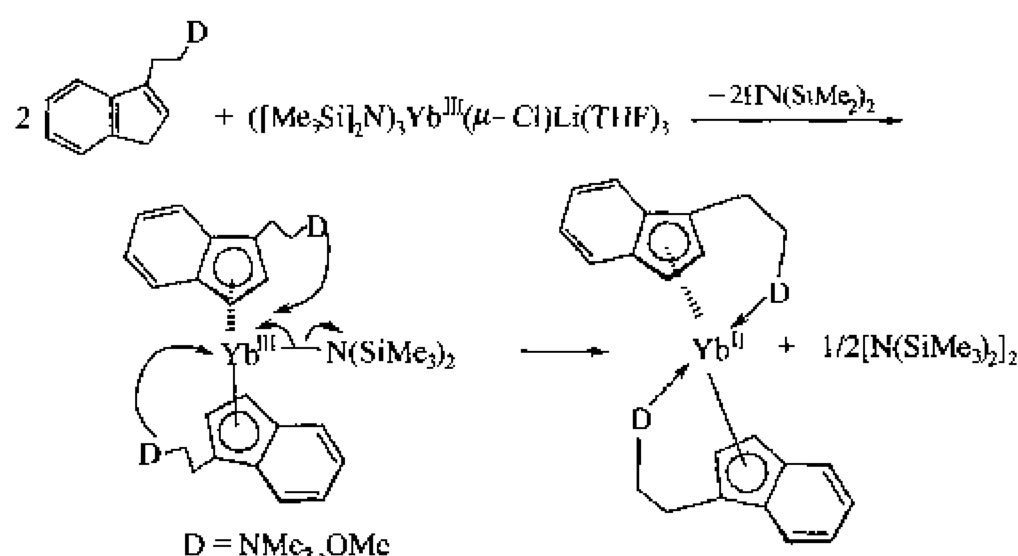
图式 8-42 及图式 8-43 三价镱配合物的分离及鉴定还说明了中间体不含有 $ClLi(THF)_x$ 的配位。所有形成二价镱配合物的反应过程中，观察到溶液颜色从黄色经过蓝色到红色的变化，试图分离三价镱的配合物中间体的努力均没有成功。

尽管上述三价镱配合物的分离及合成和二价镱的合成是在相同条件下完成的，把三价镱配合物 $[(CH_2)_2(C_9H_6)_2]Yb^{III}N(SiMe_3)_2$ 在甲苯中回流 3 天，并未观察到 Yb^{3+} 被还原为 Yb^{2+}，说明温度可能不是引起上述还原消除反应的主要因素，但由于硅氨基消除反应常常需要在较高温度下进行，因此也限制了进一步研究温度对反应的影响。

Evans 等人曾观察到在 80℃ 的甲苯中 $[(MeC_5H_4)_2Yb^{III}Me]_2$ 的热转化为 $(MeC_5H_4)_2Yb^{II}$ 需要几个月的时间，而乙醚的存在加速反应的进行。如在乙醚-己烷的混合溶剂中，在加压的容器中，80℃下，8 小时即可以达到 50%的转化。说明给电子溶剂对上述转化反应的影响[87]。

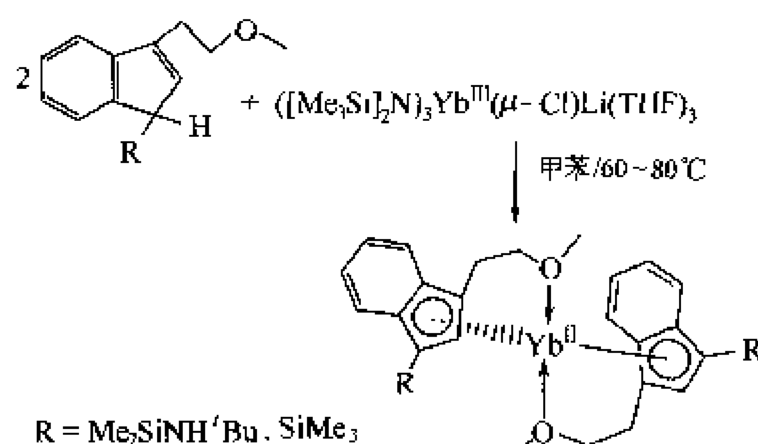
用 GC-MS 或 MS 的方法，在所有形成二价镱配合物的反应体系中均检测到偶联产物 $[(Me_3Si)_2N]_2$ 的存在，但是，必须说明的是检测到的 $[(Me_3Si)_2N]_2$ 的量比预期的量要少，可能是先形成的 $(Me_3Si)_2N$ 自由基从溶剂中夺取氢原子，或偶联产物 $[(Me_3Si)_2N]_2$ 不稳定等原因造成的。

基于上述研究结果，提出 Yb-N 均裂反应的历程可能为：含 N 原子取代的茚化合物首先与 $[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 反应产生三价镱配合物中间体 $(Me_2NCH_2CH_2C_9H_5R)_2Yb^{III}N(SiMe_3)_2$，茚基上取代基的 N 原子与中心金属配位导致 Yb-N 键均裂产生二价镱配合物 $(Me_2NCH_2CH_2C_9H_5R)_2Yb^{II}$ 及 $(Me_3Si)_2N$ 自由基，$(Me_3Si)_2N$ 自由基偶联产生 $[(Me_3Si)_2N]_2$，即杂原子配位促进的 Yb-N 键均裂反应机理（图式 8-44）[82]。



图式 8-44 杂原子配位促进的 Yb-N 键均裂反应机理

随后，作者研究了含氧原子取代茚化合物与 $[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 的反应，研究发现当两当量的甲氧乙基取代茚衍生物与一当量的 $[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 反应同样分离得到还原消除的二价镱配合物（图式 8-45）[88]。

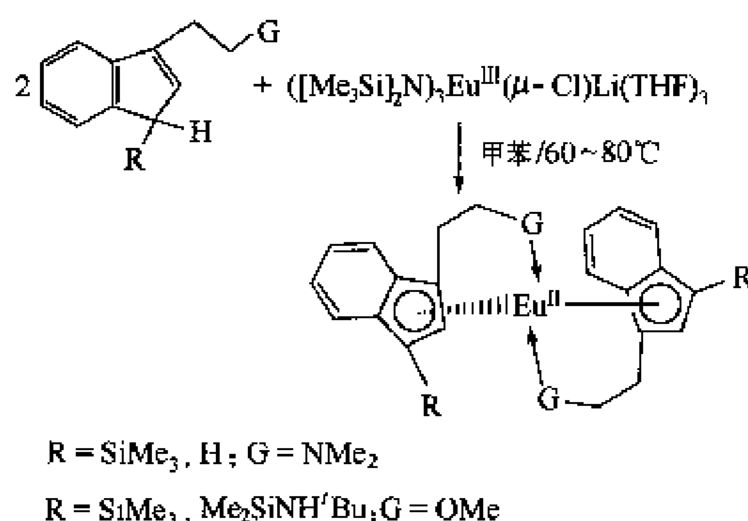


图式 8-45 还原消除的二价镱配合物

上述配合物均经波谱鉴定，其中 R = $SiMe_3$，Me_2SiNH^tBu 时，所有的配合物经 X 射线衍射分析确定其结构。最近作者又把这一研究拓展到其他含 N、O 等杂原子取代的茚化合物与 $[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$ 得到了相似的结果。

众所周知，Yb^{3+}比Eu^{3+}更难被还原，同样条件下，Yb^{3+}可以进行Yb-N键均裂反应，从理论上说，Eu-N同样可以进行均裂反应。为验证这一推测，作者研究了一系列含N、O杂原子取代的茚化合物与$[(Me_3Si)_2N]_3Eu(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$反应。

当两当量含N或O原子取代的茚化合物与一当量的四配位三价铕配合物$[(Me_3Si)_2N]_3Eu^{III}(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$在甲苯中于60～80℃条件下反应，分离得到二价铕配合物（图式8-46）[88,89]。



图式8-46 二价铕配合物的合成

上述反应所得铕配合物经详尽的波谱及元素分析证明，X射线衍射分析进一步确认了所得化合物为二价铕配合物，同时在反应体系中$[(Me_3Si)_2N]_2$经色谱-高分辨质谱分析得到进一步的确认。

以上结果说明，杂原子配位促进的Yb-N键均裂反应可以拓展到Eu-N键均裂。

基于上述研究结果，把这一反应称之为“杂原子配位促进的Ln-N键均裂反应”。

8.4.4 含Ln-N键化合物与外加给电子配体的反应

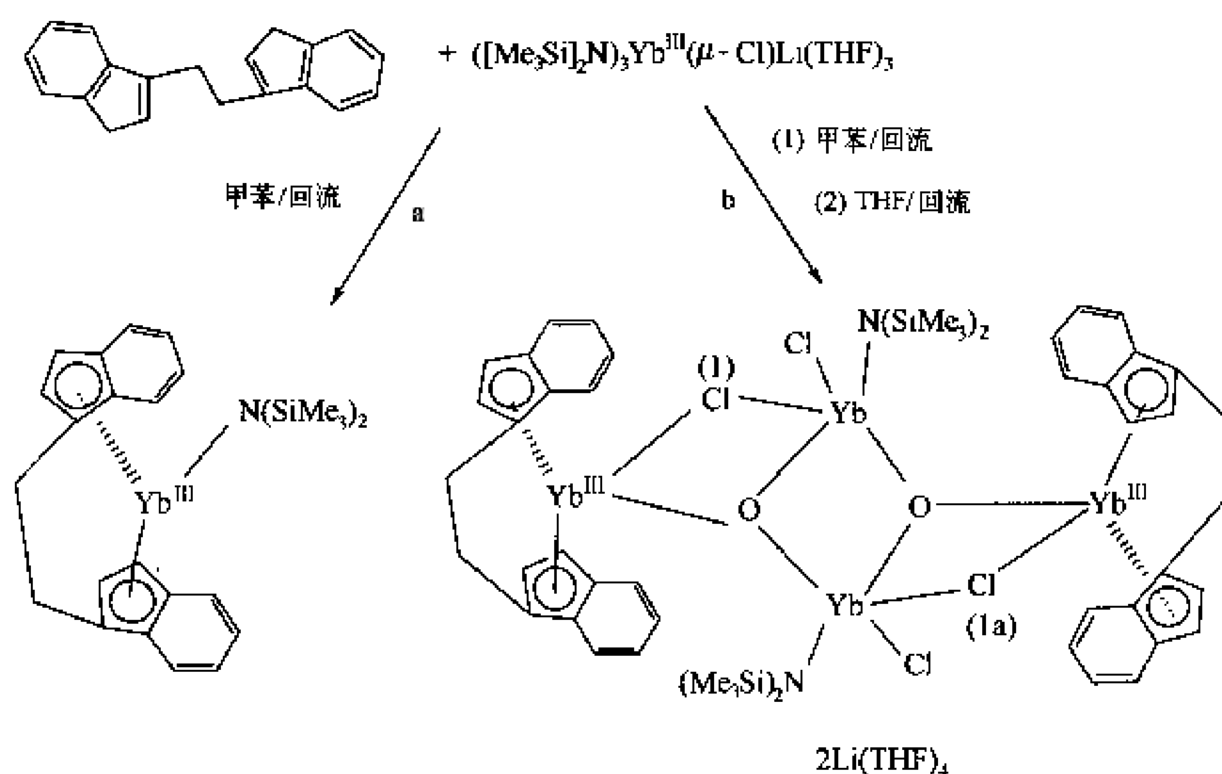
以上这些结果均是茚化合物上含有内配位取代基所引起的，作者很自然地把这一研究拓展到含Ln-N键的化合物与外加给电子配位的反应。

前面介绍了1,2-二(茚基)乙烷与$[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$在甲苯中反应产生三价镱的氨基化合物（图式8-47路线a），同样条件下，1,2-二（茚基）乙烷与$[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$先在甲苯中回流反应，然后向反应中加入过量的THF，则分离得一个新型四核镱金属有机配合物（图式8-47路线b），此四核配合物的结构经X射线衍射分析得到进一步确认[90]。

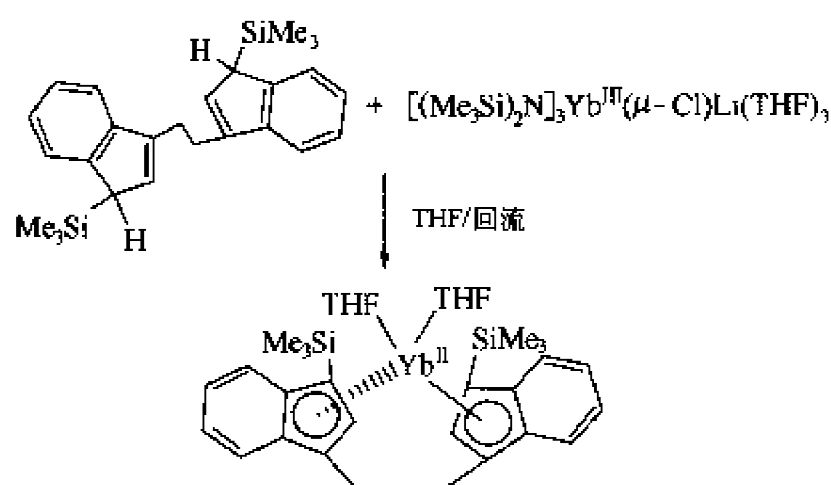
X射线分析表明，4个Yb、2个O原子、Cl(1)和Cl(1a)8个原子处于共平面，从而表现出其结构的特殊性。其中桥联O原子可能是四氢呋喃开环脱氧的结果，为验证这一结果，作者研究了取代的1,2-二(三甲基硅基茚基)乙烷与$[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$在THF中的反应[90]（图式8-48）。

上述反应分离得到二价镱配合物，并经X射线分析进一步确认了其结构。基于前面的研究结果，形成图式8-47产物可能是先形成双茚基三价镱氨基化合物后，Yb-N键再与THF反应，导致Yb-N均裂产生二价镱配合物，此二价镱配合物再与THF反应产生四核金属配合物。形成图式8-48产物同时说明了上述四核Yb配合物中的桥联O原子可能是由四氢呋喃开环脱氧的结果。

作者还研究了配体对反应性影响，当$Me_2Si(C_9H_7)_2$与一当量的$[(Me_3Si)_2N]_3Yb$

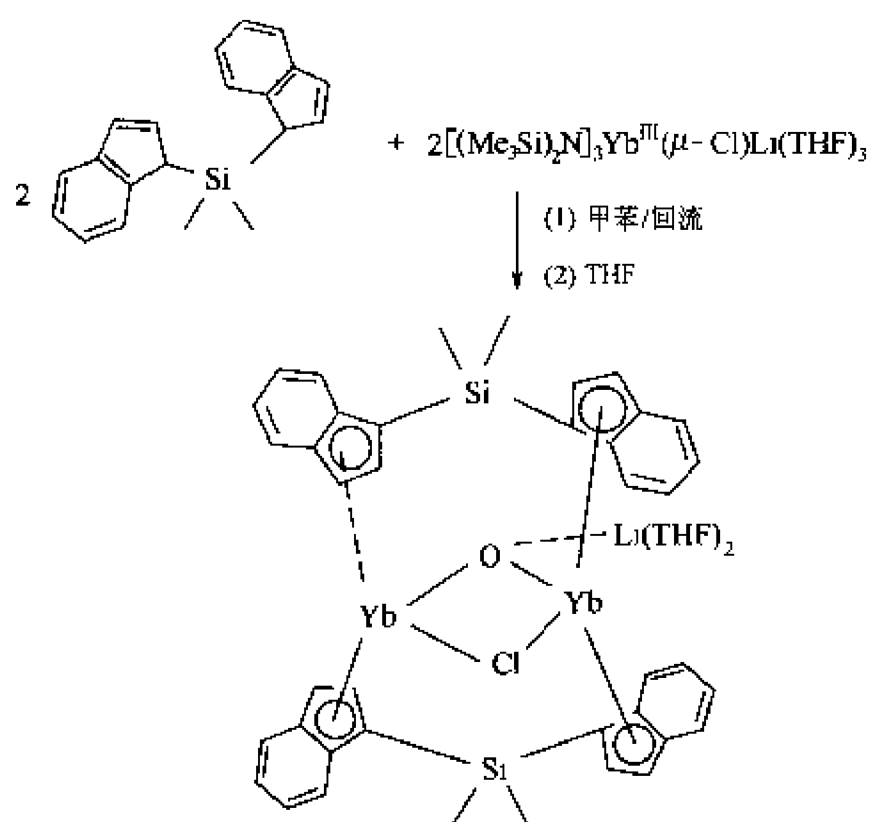


图式 8-47　三价镱的氨基化合物的合成



图式 8-48　1,2-二(三甲基硅基茚基)乙烷与$[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$的反应

$(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$在甲苯中反应时，接着滴加少量 THF，得到一个四氢呋喃开环脱氧的产物，见图式 8-49。



图式 8-49　四氢呋喃开环脱氧产物的合成

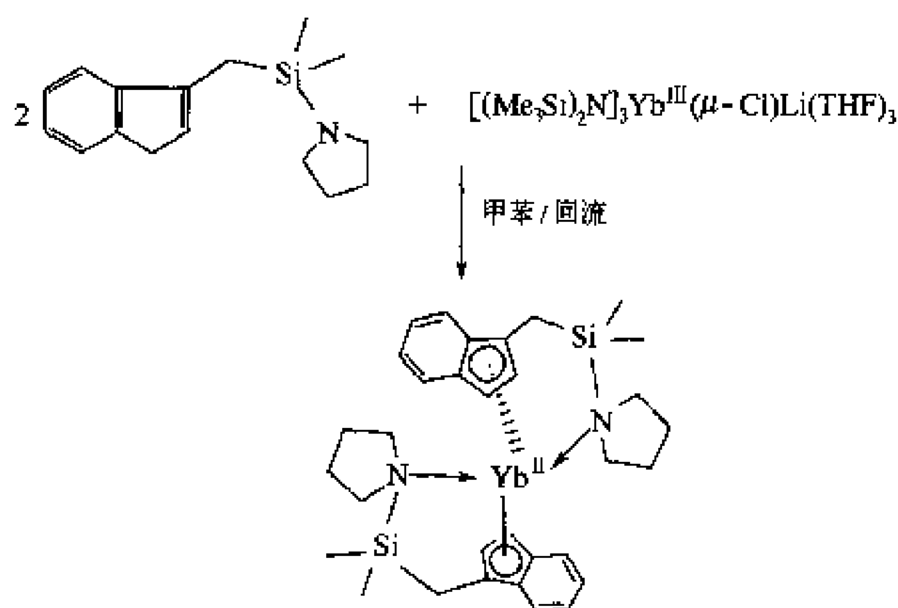
这一结果与1,2-二(茚基)乙烷与$[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$在甲苯中反应得到三价镱氨基配合物$[(CH_2)_2(C_9H_6)_2]YbN(SiMe_3)_2$不同，说明上述反应可能经过类似的三价镱氨基配合物中间体，然后再与THF反应，发生连续的Yb-N均裂及THF开环脱氧反应。

为拓展这一研究，作者又研究了三价稀土金属氨基配合物与给电子配体的反应。如$[(CH_2)_2(C_9H_6)_2]YbN(SiMe_3)_2$与配体TMEDA、DME、吡啶、2,2′-联吡啶均可以得到Yb-N键均裂的产物[90]。

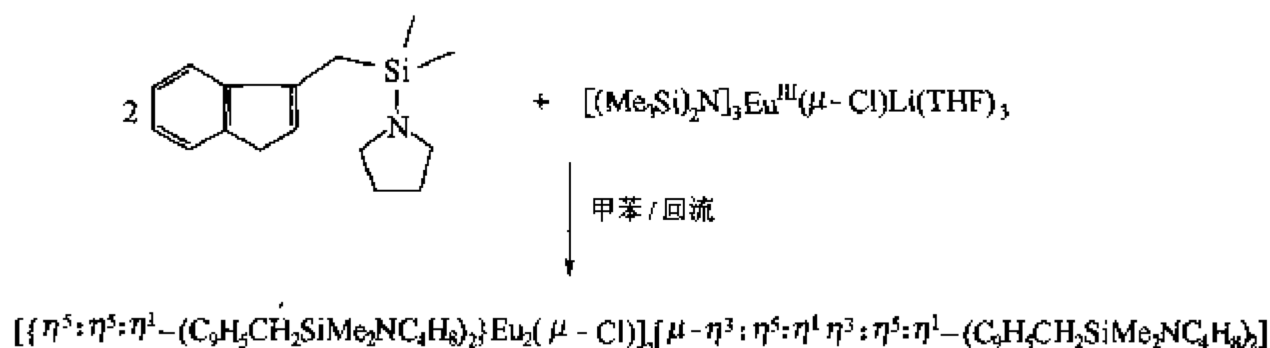
以上结果说明，杂原子配位促进的Yb-N键均裂反应不仅可以拓展到$Eu^{Ⅲ}$-N键均裂反应，而且可以拓展到外加给电子配体与Ln-N键反应。当三价镱氨基配合物与THF反应时可以发生Yb-N键断裂及THF开环脱氧的连续反应。

最近作者又合成了一类新型含N原子取代的茚化合物$C_4H_8NSiMe_2CH_2C_9H_7$，当它与四配位三价镱或铕氨基配合物$[(Me_3Si)_2N]_3Ln(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$（Ln=Yb,Eu)反应时，表现出不同的反应性[91]。

两当量的$C_4H_8NSiMe_2CH_2C_9H_7$与一当量的$[(Me_3Si)_2N]_3Yb(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$反应得到单核二价镱配合物（图式8-50)，产物经X射线衍射分析及波谱元素分析得到确认。而当两当量的$C_4H_8NSiMe_2CH_2C_9H_7$与一当量的$[(Me_3Si)_2N]_3Eu(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3$在甲苯中反应时，分离得到首例三层四核二价铕配合物，X射线衍射分析表明此配合物中双茚基配体通过不寻常的C-C键偶联形成（图式8-51)[91]。



图式8-50 单核二价镱配合物的合成



图式8-51 三层四核二价铕配合物的合成

值得一提的是，上述Ln-N键均裂反应所得的二价稀土金属有机配合物均表现出较好的催化MMA聚合反应活性，显示出其在材料科学中的潜在应用前景。

8.5 展望

在过去的几十年中，稀土金属有机配合物的还原反应得到一定的发展，并发现了其在合成化学、烯烃聚合反应等方面具有广泛的应用。未来数年里，稀土金属有机配合物的还原反应可望在以下几个方面取得进一步的发展：

① 多核低价稀土金属有机配合物的合成及其作为多电子转移试剂在合成化学、烯烃聚合反应中的应用，将会吸引更多人的注意[26,92]；

② 合适立体位阻稀土金属有机配合物的合成及还原反应的研究；

③ 非经典低价稀土金属有机配合物的合成及还原反应研究；

④ 稀土金属 Ln-C 键、Ln-N σ 键均裂反应的本质及规律性研究将是一个值得继续探索的课题。

通过化学工作者的努力，预期稀土金属配合物的还原反应将会得到进一步的发展。

致谢 感谢国家自然科学基金（项目编号 20072001，项目编号 20271003）、安徽省优秀青年基金、安徽省教育厅基金对本课题的支持，同时感谢合作者对本工作的贡献。

参 考 文 献

1 (a) Schumann H, Meese-Martscheffel J A, Esser L. Chem Rev, 1995, 95: 865; (b) Bombieri G, Paolucci G. in: Gschneider K A, Eyring Jr L, eds. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 25. 1998. 25

2 (a) Evans W J. Polyhedron, 1987, 6: 803; (b) Evans W J. Coord Chem Rev, 2000, 206~207: 263; (c) Evans W J. J Organomet Chem, 2002, 652: 61

3 Morss L R. Chem Rev, 1976, 76: 827

4 (a) Salot S, Warf J C. J Am Chem Soc, 1968, 90: 1932; (b) Navaneethakrishnan R, Warf J C. Inorg Chem, 1976, 15: 2849

5 Fischer E O, Fischer H. Angew Chem Int Ed Engl, 1964, 3: 132; (b) Fischer E O, Fischer H. J Organomet Chem, 1965, 3: 181

6 Hayes R G, Thomas J L. J Am Chem Soc, 1969, 91: 6876

7 Imamoto T. Lanthanides in Organic Synthesis. London: Academic Press, 1994

8 Kobayashi S. Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis, Berlin: Springer, 1999

9 Evans W J, Bloom I, Hunter W E, Atwood J L. J Am Chem Soc, 1981, 103: 6507

10 (a) Namy J L, Girard P, Kagan H B. Nou J Chem, 1977, 1: 5; (b) Girard P, Namy J L, Kagan H B. J Am Chem Soc, 1980, 102: 2693

11 (a) Molander G A. Chem Rev, 1992, 92: 29; (b) Molander G A, Harris C R. Chem Rev, 1996, 96: 307

12 (a) Bochkarev M N, Fedushkin I L, Fagin A A, Petrovskaya T W, Ziller J W, Broomhall-Dillard R N R, Evans W J. Angew Chem Int Ed Engl, 1997, 36: 133; (b) Evans W J, Allen N T, Ziller J W. J Am Chem Soc, 2000, 122: 11749; (c) Bochkarev M N, Fedushkin I L, Dechert S, Fagin A A, Schumann H. Angew Chem Int Ed Engl, 2001, 40: 3176

13 Gun'ko Yu K, Hichcock B, Lappert M F. J Orgaomet Chem, 1995, 499: 213

14 Cassani M C, Lappert M F, Laschi F. Chem Commun, 1997, 1563

15 Cassani M C, Duncalf D J, Lappert M F. J Am Chem Soc, 1998, 120: 12958

16 Evans W J, Davis B L. Chem Rev, 2002, 102: 2199

17 Evans W J, Ulibarri T A, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1988, 110: 6877

18 Jubb J, Gambarotta S. J Am Chem Soc, 1994, 116: 4477

19 Campazzi E, Solari E, Floriani C, Scopelliti R. Chem Commun, 1998, 2603

20 Dube T, Conoci S, Gambarotta S, Yap G P A, Vasapollo G. Angew Chem Int Ed Engl, 1999, 38: 3657

21 (a) Dube T, Ganesan M, Conoci S, Gambarotta S, Yap G P A. Organometallics, 2000, 19: 3716; (b) Ganesan M, Lalonde M P, Gambarotta S, Yap G P A. Organometallics, 2001, 20: 2443

22 (a) Evans W J, Allen N T, Ziller J W. J Am Chem Soc, 2001, 123: 7927; (b) Evans W J, Allen N T, Ziller J W. Angew Chem Int Ed, 2002, 41: 359

23 Evans W J, Zucchi G, Ziller J W. J Am Chem Soc, 2003, 125: 10

24 Evans W J, Grate J W, Hughes L A, Zhang H, Atwood J L. J Am Chem Soc, 1985, 107: 3728

25 Evans W J, Drummond D. Organometallics, 1988, 7: 797

26 Evans W J, Seibel C A, Ziller J W. Inorg Chem, 1998, 37: 770

27 Evans W J, Grate J W, Bloom I, Hunterm W E, Atwood J L. J Am Chem Soc, 1985, 107: 405

28 Burns C J, Anderson R A. J Am Chem Soc, 1987, 109: 915

29 Evans W J, Ulibarri T A. J Am Chem Soc, 1987, 109: 4292

30 Evans W J, Ulibarri T A, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1990, 112: 219

31 Evans W J, Ulibarri T A, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1990, 112: 2314

32 Dube T, Gambarotta S, Yap G P A, Vasapollo G. Angew Chem Int Ed Engl, 1999, 38: 1432

33 Evans W J, Giarikos D G, Robledo C B, Leong V S, Ziller J W. Organometallics, 2001, 20: 5648

34 Evans W J, Keyer R A, Rabe G W, Drummond D, Ziller J W. Organometallics, 1993, 12: 4664

35 Evans W J, Drummond D. J Am Chem Soc, 1988, 110: 2772

36 Evans W J, Drummond D, Bott S G, Atwood J L. Organometallics, 1986, 5: 2389

37 Evans W J, Drummond D, Chamberlain L R, Doedens R J, Bott S G, Zhang H, Atwood J L. J Am Chem Soc, 1988, 110: 4983

38 Evans W J, Drummond D. J Am Chem Soc, 1986, 108: 7440

39 Hou Z, Koizumi T-a, Nishiura M, Wakatsuki Y. Organometallics, 2001, 20: 3323

40 Evans W J, Bloom H, Hunter W E, Atwood J L. J Am Chem Soc, 1983, 105: 1401

41 Evans W J, Hughes L A, Drummond D, Zhang H, Atwood J L. J Am Chem Soc, 1986, 108: 1722

42 Recknagel A, Stalke D, Roesky H W, Edelmann F T. Angew Chem Int Ed Engl, 1989, 28: 445

43 Evans W J, Drummond D. J Am Chem Soc, 1989, 111: 3329

44 (a) Schuktz M, Boncella J M, Berg D J, Tilley T D, Andersen R A. Organometallics, 2002, 21: 460; (b) Berg D J, Boncella J M, Andersen R A. Organometallics, 2002, 21: 4622

45 Evans W J, Gonzales S L, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1994, 116: 2600

46 Evans W J, Chamberlain L R, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1987, 109: 7209

47 Evans W J, Chamberlain L R, Ulibarri T A, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1988, 110: 6423

48 Evans W J, Gonzales S L, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1991, 113: 9880

49 Evans W J, Gonzales S L, Ziller J W. J Chem Soc, Chem Commun, 1992, 1138

50 (a)Evans W J, Rabe G W, Ziller J W, Doedens R J. Inorg Chem, 1994, 33: 2719; (b) Evans W J, Leman J T, Ziller J W. Inorg Chem, 1996, 35: 4283

51 (a) Zalkin A, Berg D J. Acta Crystallogr, 1988, C44: 1488; (b) Berg D J, Burns C J, Andersen R A, Zalkin A. Organometallics, 1989, 8: 1865

52 (a) Wirth T. Angew Chem Int Ed Engl, 1996, 35: 61; (b) Furstner A, Bogdanovic B. Angew Chem Int Ed Engl, 1996, 35: 2442; (c) McMurry J E. Chem Rev, 1989, 89: 1513; (d) Kahn B E, Riecke R T. Chem Rev, 1988, 88: 733; (e) Pradhan S K. Tetrahedron, 1986, 42: 6351

53 Hou Z, Miyano T, Yamazaki H, Wakatsuki Y. J Am Chem Soc, 1995, 117: 4421

54 Hou Z, Fujita A, Zhang Y, Miyano T, Yamazaki H, Wakatsuki Y. J Am Chem Soc, 1998, 120: 754

55 Hou Z, Wakatsuki Y. J Synth Org Chem Jpn, 1995, 53: 906

56 Hou Z, Zhang Y, Yoshimura T, Wakatsuki Y. Organometallics, 1997, 16: 2963

57 Takats J. J Alloys Compd, 1997, 249: 51

58 Clegg W, Eaborn C, Izod K, O' Shaughnessy P, Smith J D. Angew Chem Int Ed Engl, 1997, 36: 2815

59 Tardif O, Hou Z, Nishiura M, Koizumi T-a, Wakatsuki Y. *Organometallics*, 2001, 20: 4565
60 Xie Z, Wang S, Zhou Z Y, Mak T C W. Organometallics, 1998, 17: 1907
61 Xie Z, Wang S, Zhou Z Y, Mak T C W. Organometallics, 1999, 18: 1641
62 Xie Z, Wang S, Yang Q, Mak T C W. Organometallics, 1999, 18: 2420
63 Chui K, Yang Q, Mak T C W, Xie Z. Organometallics, 2000, 19: 1391
64 Wang S, Yang Q, Mak T C W, Xie Z. Organometallics, 2000, 19: 334
65 Zi G, Li H W, Xie Z. Organometallics, 2002, 21: 1136
66 Wang S, Li H W, Xie Z. Organometallics, 2001, 20: 3842
67 Wang S, Li H W, Xie Z. Organometallics, 2004, 23: 2469
68 Wang S, Li H W, Xie Z. Organometallics, 2004, 23: in press
69 Evans W J, Gonzales S L, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1991, 113: 7423
70 Evans W J, Forrestal K J, Leman J T, Ziller J W. Organometallics, 1996, 15: 527
71 Schumann H, Glanz M, Hemling H, Gorlitz F H. J Organomet Chem, 1993, 462: 155
72 Evans W J, Ulibarri T A, Chamberlain L R, Ziller J W, Alvarez D. Organometallics, 1990, 9: 2124
73 Evans W J, Ulibarri T A. J Am Chem Soc, 1987, 109: 4292
74 Evans W J, Ulibarri T A, Ziller J W. Organometallics, 1991, 10: 134
75 Evans W J, Forrestal K J, Ziller J W. Angew Chem Int Ed Engl, 1997, 36: 774
76 Evans W J, Seibel C A, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1998, 120: 6745
77 Evans W J, Davis B L, Ziller J W. Inorg Chem, 2001, 40: 6341
78 Evans W J, Forrestal K J, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1998, 120: 9273
79 Jutzi P, Kohl F. J Organomet Chem, 1979, 164: 141
80 Evans W J, Cano D A, Greci M A, Ziller J W. Organometallics, 1999, 18: 1381
81 Evans W J, Nyce G W, Clark R D, Doedens R J, Ziller J W. Angew Chem Int Ed Engl, 1999, 38: 1801
82 Sheng E, Wang S, Yang G, Zhou S, Cheng L, Zhang K, Huang Z. Organometallics, 2003, 22: 684
83 Zhou S, Wang S, Yang G, Liu X, Sheng E, Zhang K, Cheng L, Huang Z. Polyhedron, 2003, 22: 1019
84 (a) Qian C, Li H, Sun J, Nie W. J Organomet Chem, 1999, 585, 59~62; (b) Qian C, Zou G, Sun J. J Organomet Chem, 1998, 566: 21~28
85 Wang S, Zhou S, Sheng E. Manuscript in preparation
86 Gilbert A T, Davis B L, Emge T J, Broene R D. Organometallics, 1999, 18: 2125
87 Zinnen H A, Pluth J, Evans W J. J Chem Soc, Chem Commun, 1980, 810
88 Zhang K, Zhang W, Wang S, Zhou S, Sheng E. Dalton Transactions, 2004, 7: 1029
89 Wang S, Zhou S, Sheng E, Zhang K, Zhang W. Eur J Inorg Chem, 2004, in press
90 Wang S, Cheng L, Feng Y, Zhou S, Sheng E, Zhang K, Zhang W. Unpublished results
91 Wang S, Zhou S, Sheng E, Xie M, Zhang K, Cheng L, Feng Y, Mao L, Huang Z. Organometallics, 2003, 22: 3546
92 Evans W J, Clark R D, Ansari M A, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1998, 120, 9555

第9章　稀土金属催化剂在高分子合成中的进展

9.1 引言

高分子合成是高分子科学的基础。高分子合成中探索和开发新的催化体系是推动高分子科学向前发展的极其重要的研究课题。Ziegler-Natta 催化剂的发现和发展，开辟了高分子科学和工业的新纪元。德国 Ziegler 博士和意大利 Natta 博士由于开发 Ziegler-Natta 催化剂的贡献，荣获 1963 年诺贝尔化学奖。Ziegler-Natta 催化剂发明至今已有 40 来年，成千种类型，其主要成分是由周期表第Ⅰ族至第Ⅲ族有机金属化合物和周期表第Ⅳ族至第Ⅷ族过渡金属化合物组合而成。我国稀土元素储量丰富，约占全世界总储量的 80%。为了利用丰富的稀土元素资源，中国首先于 20 世纪 60 年代初突破传统的 Ziegler-Natta 催化剂，采用稀土金属氯化物和稀土 β-二酮类螯合物与烷基铝组成的非均相和均相配合催化剂聚合丁二烯成功[1,2]，显示出这类新 Ziegler-Natta 催化剂对丁二烯聚合有着极高的顺式定向性，开辟了稀土金属催化剂在高分子合成中的应用。1969 年 Throckmorton 发表了辛酸铈-烷基卤化铝-烷基铝催化体系对丁二烯聚合的结果，大大提高了稀土金属催化丁二烯聚合的活性[3]。从 1970 年起，中国科学院长春应用化学研究所再次开展了应用稀土金属配合催化剂使多种烯烃聚合的研究，尤其对丁二烯和异戊二烯的聚合做了大量研究，取得了极其显著的成绩。已有文集[4]、综述[5~9]和专著[10~12]记述取得的大量成果。长春应用化学研究所的研究工作同生产部门密切结合，稀土金属催化的顺丁橡胶和异戊橡胶分别在锦州石化公司和吉林化工研究院实现了中试规模的长周期运转，合成的稀土金属顺丁橡胶和稀土金属异戊橡胶试制了轮胎并进行了轮胎里程试验，各项性能指标达到国外同类胶种的水平。继中国之后，前苏联、美国、意大利、日本、德国、英国等国相继开展稀土金属催化双烯烃聚合研究，有的还进行了工业化生产。德国 Bayer 公司生产钕系顺丁橡胶(Buna 22～24，Buna 29)，其性能优于 Ni、Co、Ti 和 Li 等催化体系制备的聚丁二烯橡胶，钕系顺丁橡胶可以较大范围地控制结构参数的变化，因而可以控制胶料和硫化胶的性能[13]。意大利 Enichem 公司也生产了钕系顺丁橡胶(BR40，BR60，BR OE)，其中 BR40 是标准等级，门尼黏度在 40 左右，BR60 是高分子量的门尼黏度 60 左右的顺丁橡胶，BR OE 是 BR60 的充油橡胶(充油量 37.5%)。这三种牌号的钕系顺丁橡胶，由于顺-1,4 结构含量高，具有良好的使用性能适应现代轮胎生产对聚丁二烯的要求[14]。前苏联生产了牌号为 СКИ-5 的稀土金属异戊橡胶，其性能优于钛系异戊橡胶(СКИ-3)，综合性能已接近天然橡胶[15,16]。

为了进一步开拓稀土金属催化剂在高分子合成领域的新应用，1981 年浙江大学首先应用稀土金属配合催化剂使乙炔在室温下顺式聚合[17,18]，1982 和 1983 年又将这类催化剂应用到苯乙炔和烷基炔烃聚合[19~21]，后来又研究成功苯乙炔直接成膜聚合[22]。1985 年

以来又在国内外首先应用稀土金属催化剂成功地使环氧乙烷、环氧丙烷和环氧氯丙烷等环氧烷烃和环硫丙烷、环硫氯丙烷等环硫烷烃开环聚合[23~25]；使丙交酯、己内酯和环碳酸酯开环聚合[26~28]；使 CO_2 和环氧丙烷和环氧氯丙烷开环共聚合[29,30]；使马来酸酐与环氧烷烃开环共聚[31,32]。又成功地应用稀土金属配合催化剂使苯乙烯和丙烯腈、马来酸酐配位共聚[33,34]；使丙烯酸酯类聚合[35]以及使乙烯、辛烯低聚合[36~38]等。综上可见，中国首创开拓的稀土金属配合催化聚合 20 年来又取得了重大进展，保持着国际领先地位，不仅大大突破和发展了 Ziegler-Natta 聚合学科，还开发了许多具备结构性能特点的高分子新品种。

此外，近年来国内外对稀土金属有机化合物催化聚合的研究有了浓厚的兴趣，取得不少进展[39]。

本章综述稀土金属配合催化聚合和稀土金属有机化合物催化聚合的研究进展。

9.2 稀土金属催化双烯烃聚合

中国在稀土金属催化双烯烃聚合的研究中成绩显著。在催化体系、聚合规律、聚合动力学和机理、聚合工艺、聚合物结构、性能、加工和防老化以及共聚合等方面都开展了研究并获得很好进展。研究发现同一稀土金属催化剂不仅对丁二烯聚合定向效应高，而且也能使异戊二烯聚合成高顺式聚合物。在丁二烯和异戊二烯共聚合时，共聚物中两种单体单元的微观结构也都是高顺式的。这是合成橡胶常用的钛、钴、镍、锂等催化剂做不到的，是稀土金属催化剂特有的优点。这可以用同一种稀土金属催化剂、同一套聚合装置和相似的流程，既可生产出高顺式的顺丁橡胶，又可以生产出高顺式的异戊橡胶，还可以生产出高顺式的丁二烯-异戊二烯共聚橡胶。这在合成橡胶工业上是没有先例的。

9.2.1 稀土金属催化剂

用于双烯烃聚合的稀土金属催化剂[12]，根据其组成，可以分为二元和三元体系。二元稀土金属催化体系通常是由无水氯化稀土金属与给电子试剂形成的配合物同烷基铝组成。给电子试剂种类很多，如醇类、四氢呋喃、中性膦酸酯(TBP、P_{350}等)、胺类、二甲基亚砜等；另一类二元稀土金属催化体系是由卤素和其他基团形成的三价稀土金属化合物同烷基铝组成的，如 $Ln(OR)_nCl_{3-n}$ 或 $LnCpCl_2$ 同烷基铝组成的催化体系。三元催化体系是由稀土金属化合物-含卤素的化合物-烷基铝组成，含卤素的化合物如烷基卤化铝(AlR_2X)、卤代烷烃[40,41]、氯硅烷[12]都可以使用，并且具有较高的催化活性。稀土金属化合物由于稀土元素的配体不同，又有羧酸盐、酸性膦酸酯(P_{204}，P_{507}，P_{229})盐类、烷氧基稀土金属、环戊二烯基稀土金属和杯芳烃稀土金属等不同种类。现将各种稀土金属催化剂列于表 9-1。

由表 9-1 可见，合成顺-1,4-双烯聚合物的稀土金属催化剂，要求在稀土金属离子周围含有卤素基团，不同的卤素原子催化活性有所不同。在二元催化体系 $LnX_3 \cdot C_2H_5OH\text{-}AlEt_3$ 中，卤素的活性顺序为 Cl＞Br＞I＞F[66]；在三元催化体系 $Ln(naph)_3\text{-}AlEt_2X\text{-}Al^iBu_3$ 中，聚合异戊二烯的活性顺序为 Br＞Cl＞I＞F[67]。氯元素是卤素中便宜易得的元素，催化活性又很高，因而通常在稀土金属催化剂中使用的卤素化合物是含氯的化合物。不同的 Cl/Ln 摩尔比对催化活性及催化剂的相态都有很大的影响。Cl/Ln 摩尔比最佳活性范围在2.5～3.5之间，Cl/Ln 摩尔比低于 2.0 时，催化剂呈均相状态。均相状态催化剂的活性通常低于非均

表 9-1 双烯烃聚合稀土金属催化剂

催化体系	单体	1,4-链节含量/%	文献
二元体系			
$LnCl_3 \cdot nL$-AlR_3	丁二烯	97.8(*cis*-1,4)	[1],[43~45]
	异戊二烯	96.6(*cis*-1,4)	[43~45]
	1,3-戊二烯	71.0(*cis*-1,4)	[46]
$Nd(OR)_{3-n}Cl_n$-AlR_{3-n}	丁二烯	94.0(*cis*-1,4)	[47]
	异戊二烯	94.9(*cis*-1,4)	[47,48]
$CpNdCl_2 \cdot n$THF-AlR_3	丁二烯	98.0(*cis*-1,4)	[49]
	异戊二烯	94.7(*cis*-1,4)	[49]
C[*n*]Nd_xCl_y-Al^iBu_3	丁二烯	89.0(*cis*-1,4)	[50]
$C_9H_7NdCl_2 \cdot n$THF-AlR_3	丁二烯	98.3(*cis*-1,4)	[51]
(C[*n*]为杯芳烃，C_9H_7 为茚基，THF 为四氢呋喃)			
三元体系			
$Ln(OCOR)_3$-AlR_2Cl-AlR_3	丁二烯	98.0(*cis*-1,4)	[3][52,53]
	异戊二烯	95.0(*cis*-1,4)	[54,55]
	1,3-戊二烯	72.5(*cis*-1,4)	
	2,4-己二烯	反式聚合物	[56]
$Ln[OP(OR)_2]_3$-AlR_2Cl-AlR_3	丁二烯	98.0(*cis*-1,4)	[57,58]
	异戊二烯	95.0(*cis*-1,4)	[59,60]
$Nd(OR)_3$-AlR_2Cl-AlR_3	丁二烯	98.9(*cis*-1,4)	[40,61]
C[*n*]Nd_xCl_y-Al^iBu_2Cl-Al^iBu_3	丁二烯	90.0(*cis*-1,4)	[50]
	异戊二烯	>95.0(*cis*-1,4)	[61]
$Ln(acac)_3$-AlR_2Cl-AlR_3	丁二烯	96(*cis*-1,4)	[2]
$Ln(BA)_3$-AlR_2Cl-AlR_3	异戊二烯	94(*cis*-1,4)	[62]
(C[*n*]为杯芳烃，BA 为苯酰基丙酮，acac 为乙酰基丙酮)			
其他体系			
$Ln(vers)_3$-$MgBu_2$	丁二烯	92.3~97.8(*trans*-1,4)	[63]
$Ln(vers)_3$-$MgBu_2$-$Al_2Et_3Cl_3$	丁二烯	96.2~97.9(*cis*-1,4)	[64]
$Ce(acac)_3$-$AlEt_2Cl$-H_2O	异戊二烯	~90(*trans*-1,4)	[65]
(vers 为 9~11 碳脂肪酸)			

注：酸性膦酸酯分为三种类型。P_{507}，—O—P(=O)(R)—OR；P_{204}，—O—P(=O)(OR)$_2$；P_{229}，—O—P(=O)(R)$_2$；R 基团为 2-乙基己基。

相状态，这可能同催化剂活性中心的组成和结构有关。最近发现用氯代硅烷为第三组分的环烷酸稀土金属催化剂，不仅催化剂是均相状态而且催化活性也有很大提高[42]。

二元稀土金属催化剂中，无水氯化稀土金属同给电子试剂也要有一定的配比，在各种给电子试剂中，应用比较广泛的是各种醇类。在氯化稀土金属醇配合物中，使用较多的是氯化稀土金属乙醇配合物。ROH/$LnCl_3$ 摩尔比控制在 3~4 的范围内，催化剂具有较高活性。

在三元稀土金属催化剂中，研究较多的是稀土金属羧酸盐体系，在各种稀土金属羧酸盐中，如 $C_{5\sim9}$羧酸稀土金属、$C_{9\sim11}$羧酸稀土金属[$Ln(vers)_3$]和环烷酸稀土金属[$Ln(naph)_3$]等，应用和研究较多的是环烷酸稀土金属催化体系。环烷酸稀土金属在脂肪烃中溶解度较大，制备也比较方便，选择适当的催化剂配方，催化活性很高。另一种三元催化体系是膦酸酯稀土金属催化体系，一些酸性膦酸酯，如 P_{507} 和 P_{204} 等都是稀土金属分离的萃取剂，使用比较广泛，在 Al/Ln 摩尔比较低的情况下也具有较高的催化活性。

在二元和三元催化体系中，烷基铝的影响也不尽相同。二元催化体系中，烷基铝的活性顺序为 $AlEt_3$>Al^iBu_3>Al^iBu_2H>$AlMe_3$；而在三元催化体系聚合异戊二烯时，其烷基铝

活性顺序为 Al^iBu_2H > Al^iBu_3 > $AlEt_3$ > $AlMe_3$[66]，这种活性差异的原因至今还不十分清楚。烷基铝的用量对催化活性和聚合物的分子量有很大影响，而对聚合物的结构影响不大。采用不同的烷基铝或者改变烷基铝的用量是调节聚合物分子量的重要手段。

不同稀土元素催化双烯聚合的活性有很大差别，虽然不同作者得出的结论并不完全相同，但其活性顺序基本为 Nd>Pr>Ce>Gd>Tb>Dy >La ～Ho>Y>Er～Sm>Tm>Yb >Lu～Sc～Eu[67]。其中 Nd 和 Pr 的活性最高，Eu 和 Lu 等基本没有活性。因而目前催化双烯聚合的稀土金属催化剂大都使用钕催化剂。有人研究这些稀土元素的价态认为，某些容易被烷基铝还原成二价状态的稀土元素，如 Sm 和 Eu，催化双烯聚合的活性都很低，而不易还原的三价稀土元素，如 Nd 和 Pr 等具有很高的催化活性，即在活性中心里稀土金属离子仍然呈现三价状态[68]。也有人用二价钕化合物进行丁二烯聚合，发现仍具有一定的聚合活性，但活性远低于三价钕化合物[69]。所以仅用价态解释稀土元素催化双烯聚合的活性差异还是不够的，还需要深入研究和探讨。

Jenkins 用烷基镁和稀土金属盐组成的催化剂使丁二烯反式聚合得到反式结构含量 90% 以上的聚丁二烯[63]。加入 $AlEt_2Cl$ 于此体系，则又变成顺-1,4-聚合反应[64]。表明改变稀土金属催化剂的组分之间的配比，可以改变聚合物的结构。最近作者等发现 $La(naph)_3$-Mg^nBu_2-THF 三元催化体系是丁二烯反式聚合的优良催化剂[70]。考察了催化剂组分的摩尔比、不同稀土元素和聚合反应条件对丁二烯反式聚合反应的影响。用此体系可制备反式-1,4-结构为 96%、黏均分子量为 5000～15000、分子量分布 M_w/M_n 为 1.2 的反式聚丁二烯。还研究了碘掺杂反式聚丁二烯的导电性[71]。

制备载体催化剂是提高催化剂聚合活性的一个途径。20 世纪 80 年代以来，李玉良、于广谦等开展了聚合物载体-稀土金属配合物催化剂聚合双烯烃的研究，取得不少成绩。表 9-2 列示聚合物载体-稀土金属配合物催化双烯烃聚合体系。

表 9-2　聚合物载体-稀土金属配合物催化双烯烃聚合体系

聚合物载体-稀土金属配合物	三元体系		单　体	文　献
	助催化剂	第三组分		
聚(苯乙烯-丙烯酸)稀土金属 PSAA・Ln (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)	烷基铝	卤代烷基铝 氯代烷	丁二烯 异戊二烯	[72,73,74]
PSAA・Ln・M (M=Na, Fe)	Al^iBu_3	$AlEt_2Cl$	丁二烯	[75]
聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)稀土金属 PSMA・Ln	Al^iBu_3	Ph_3CCl	丁二烯	[76]
聚(乙烯-丙烯酸)・Nd PEAA・Nd	Al^iBu_3	$AlEt_2Cl$	丁二烯	[77]
聚合物载体-稀土金属聚合物	**二元体系**		**单　体**	**文　献**
聚[苯乙烯-甲基丙烯酸-β-(甲基亚硫酰基)乙酯]・$NdCl_3$ PSM・$NdCl_3$(或含路易斯酸)	$AlEt_3$ Al^iBu_2H Al^iBu_3		丁二烯	[72,78]
聚(苯乙烯-丙烯酰胺)・$NdCl_3$ PSAC・$NdCl_3$	$AlEt_3$ Al^iBu_2H Al^iBu_3		丁二烯 异戊二烯	[79]
聚(苯乙烯-4-乙烯基吡啶)・$NdCl_3$ PS4VP・$NdCl_3$	Al^iBu_3		丁二烯	[80]
含亚砜基团聚(苯乙烯-二乙烯基苯)・$NdCl_3$ PSMS・$NdCl_3$	Al^iBu_3		丁二烯	[81]

聚合物载体具有特殊的性质，如功能团种类多，比较容易改性，比表面和孔径尺寸大，在反应介质中的溶解度或溶胀度可以控制，固定在链节上的活性中心利用率可以调节等。聚合物载体稀土金属催化剂通常是将稀土金属离子与聚合物链上的侧基功能团反应或配位，使稀土离子固定到聚合物链上，稀土金属键的类型分为共价键和配位键。如固定在聚（苯乙烯-丙烯酸）载体的稀土金属是共价键，而固定在聚（苯乙烯-4-乙烯基吡啶）载体上的稀土金属是配位型的，固定后的稀土金属配合物比较稳定，便于长期贮存。

聚合物载体是含功能团的单体同其他单体共聚而制备的，聚合物载体的结构也影响催化剂的活性，催化活性与聚合物载体的功能团在链上的分布有很密切的关系。

不同稀土元素聚合物载体催化剂的催化活性有很大差异，规律同非载体催化剂类似，活性顺序为 Nd>Pr>Ce>Gd>Tb>Ho~La>Er ~Sm >Tm~Lu，也是 Nd 和 Pr 的催化活性最高，Lu 和 Tm 基本没有活性。聚合物载体催化剂聚合丁二烯时，无论是二元还是三元体系，不同的烷基铝的活性顺序都是 Al^iBu_3>Al^iBu_2H>$AlEt_3$。各种体系所获得的聚合物都是以高顺-1,4-结构含量为主，如表 9-3 所示[79]。

表 9-3 不同烷基铝对丁二烯聚合的影响

催化体系	烷基铝	转化率/%	$[\eta]$/dl·g^{-1}	聚丁二烯结构/%		
				顺-1,4	反-1,4	1,2-
PSAC·$NdCl_3$-$AlR_3$①	Al^iBu_3	94	4.1	97.9	1.4	0.7
	Al^iBu_2H	58	1.6	96.6	1.1	2.3
	$AlEt_3$	44	4.2	96.6	2.3	1.1
PSAA·Nd-$AlEt_2Cl$-$AlR_3$②	Al^iBu_3	92	7.3	98.8	0.8	0.4
	Al^iBu_2H	34	4.0	98.0	0.6	1.4
	$AlEt_3$	24				

① PSAC·$NdCl_3$ 中 Nd 含量为 0.44mmol/g。

聚合条件：Nd/Bd=2（μmol/g），Al/Nd=200（摩尔比），50℃，5h。

② PSAA·Nd 中 Nd 含量为 0.67mmol/g。

聚合条件：Nd/Bd=1（μmol/g），Al/Nd=80（摩尔比），Cl/Nd=3.0，50℃，8h。

在三元聚合物载体稀土金属催化体系中，第三组分即含卤素的化合物对聚合活性影响很大，如 PSAA·Nd-Al^iBu_3-含卤素化合物的催化体系中，各种卤素化合物对聚合活性影响的顺序为 Ph_3CCl>$AlEt_2Cl$>$Al_2Et_3Cl_3$。在各种氯代烷烃或芳烃中，其聚合活性顺序为 Ph_3CCl>$PhCH_2Cl$>$H_2C=CHCH_2Cl$>CCl_4≫$C_2H_5(CH_2)_2Cl$~$(CH_3)_2CHCH_2Cl$~$(CH_3)_2CH(CH_2)_2Cl$。这同非载体稀土金属催化剂的活性顺序有很大差别，说明聚合物载体催化剂具有某些独特的特点。

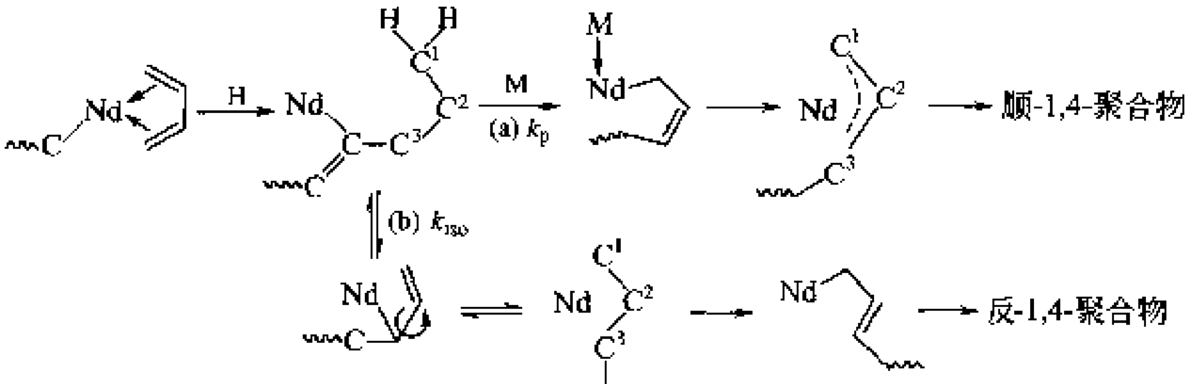
9.2.2 稀土金属催化双烯烃聚合机理

为了确定稀土金属催化双烯烃聚合反应类型，潘思黎等[82]用两种标记的甲醇：$^{14}CH_3OH$ 和 CH_3OT 猝灭丁二烯用钕催化剂的聚合反应，发现以 CH_3OT 猝灭的聚合物的放射性比前者大 100 倍以上，根据氚醇使活性聚合物链带有放射性这一事实，可以推断活性链的增长是在 $M^{\delta+}$~$C^{\delta-}$ 之间进行的，即稀土金属被烷基化而形成活性中心，稀土金属催化双烯烃聚合反应属于阴离子配位催化机理。这表明稀土金属催化剂与 Ti、V 等过渡金属组成的 Ziegler-Natta 催化剂一样是配位阴离子型催化剂。

通常认为 Ziegler-Natta 催化剂聚合双烯的机理为：①催化剂活性中心是过渡金属有机化合物或其配合物，增长着的链具有 η^3 烯丙基特征。②η^3 烯丙基存在同式（*syn*）和对式

(*anti*) 结构。同式与对式烯丙基处于平衡状态，对式结构的烯丙基链端可形成顺-1,4-结构的聚合物，同式结构的烯丙基链端可生成反-1,4-结构的聚合物。③链增长分两步进行：第一步是单体在过渡金属空轨道上配位，同时使 η^3 烯丙基变成 σ 烯丙基；第二步是活化了的单体插入金属－碳键，实现链增长。④η^3 烯丙基链端存在两个反应点，即 C^1 和 C^3；在聚合过程中，插入的单体同 C^1 连接，获得 1,4-聚合物，若同 C^3 连接则得到的是 1,2-聚合物或 3,4-聚合物[83]。

稀土金属催化双烯聚合的某些实验现象也可以用上述机理进行解释。当使用环烷酸钕体系 $Nd(naph)_3$-$Al_2Et_3Cl_3$-Al^iBu_3 与氯化钕醇合物体系 $NdCl_3 \cdot ROH$-$AlEt_3$ 聚合丁二烯时，发现单体浓度对聚丁二烯微观结构有一定的影响[84]。单体浓度越低，聚合物的顺-1,4 含量降低，这种现象用 η^3 烯丙基的对式和同式异构化及链增长速率可以得到比较满意的解释。双烯在稀土金属催化剂作用下的聚合过程可用图式 9-1 表示 。



图式 9-1 双烯在稀土金属催化剂作用下的聚合过程

图式 9-1 中 k_{iso} 和 k_p 分别代表对式与同式异构化常数和链增长速率常数，异构化是通过 σ 烯丙基中间体进行的。聚合物中顺、反链节含量取决于 k_p 和 k_{iso} 之比，也取决于聚合速度。随着单体浓度降低，聚合速度减慢，有利于对式烯丙基链端向同式转化，造成顺-1,4-链节含量降低。

自从稀土金属催化双烯聚合发现以来，人们在阐明聚合机理方面进行了大量的研究工作。但是，迄今为止仍有许多问题尚未解决，要想真正了解稀土金属催化双烯聚合的本质，还需要大量有说服力的实验和理论工作的密切结合。

稀土金属催化双烯烃聚合的活性中心结构是人们关注的热点之一。研究活性中心的结构又是一个比较复杂的问题，多组分的反应产物难以分离，产物易受空气和潮气的破坏，给结构的测定带来一定的难度。早期在研究环烷酸稀土金属聚合异戊二烯时，当 Cl/Ln 摩尔比在 3.0 左右，形成了非均相催化剂，沉淀物具有催化活性，而滤液没有活性；在分析沉淀物的元素组成时，发现铝和稀土元素都存在于沉淀中，根据其他元素和基团的分析，推测活性中心可能是 Al-Ln 的双金属结构[66]（图 9-1）。



图 9-1 Al-Ln 的双金属结构

后来的工作是从均相的三氟乙酸稀土体系 $(CF_3COO)_2LnCl \cdot C_2H_5OH$-$AlEt_3$ 分离出结晶的稀土金属与铝的双金属配合物，但未培养出单晶化合物，这种双金属配合物对丁二烯和异戊二烯都具有聚合活性，获得的聚合物顺-1,4-结构含量在 94%以上[85]。

从 $Nd(O^iPr)_3$-$AlEt_2Cl$-$AlEt_3$ 体系中培养出适用于 X 射线测试的单晶是研究稀土金属催化剂活性中心结构的一个重要进展[86]。以甲苯为溶剂配置成均相催化剂（Al/Nd＝10，Cl/Nd＝1.5，均为摩尔比），在室温陈化一夜后，30℃下减压浓缩，然后逐渐滴入正己烷至有灰色沉淀析出。离心分离出沉淀后，剩余母液避光保存，室温下数月后逐渐长成 Nd-Al 双

金属配合物单晶。活性配合物沉淀是暗紫色无定形固体（离心沉淀物），活性单晶为粉红色长方形固体，无明显熔点，温度高于 200℃后分解。活性沉淀与活性单晶都能同水及乙醇发生剧烈反应，放出氢气、乙烷和乙烯，两者皆微溶于甲苯而不溶于己烷。活性配合物沉淀及活性单晶的元素分析结果说明两者的组成是相同的，其实验式为 $AlNd_2Cl_3C_{10}H_{26}O_2$。双金属配合物的单晶和活性沉淀都能在没有烷基铝存在下单独引发丁二烯的顺-1,4-聚合，所获聚合物的结构与三元催化体系完全相同。

单晶的 X 射线分析结果表明，单晶结构为三斜晶系，它是由多核 Nd-Al 双金属配合物二聚分子组成，可表示为$[Al_3Nd_6(\mu_2\text{-}Cl)_6(\mu_3\text{-}Cl)_6(\mu_2\text{-}Et)_9Et_5(O^iPr)]_2$，其中钕原子间以三重氯桥和二重氯桥相连接，Nd 和 Al 间原子通过 μ_2-Et 桥相连。从图 9-2 的 Nd-Al 双金属配合物的结构可见，6 个钕原子可分为 3 类：一种是 Nd(1)和 Nd(5)，这类原子的 7 个配位体都是氯原子，钕原子又处于晶体内部，很难形成活性中心；另一类是 Nd(3)和 Nd(4)，通过 4 个桥键的 Cl 原子同分子骨架相连，通过 3 个乙基(Et)桥键与 Al 原子相连，这类钕原子有可能形成双金属结构的活性中心；还有一类是 Nd(2)和 Nd(6)，通过 4 个桥键氯原子与分子骨架相连，这类钕原子有局部无序状态，当 Nd(2)通过乙基桥键和 Al 原子相连时（概率 $P=0.45$），Nd(6)就直接和氧原子（属于 O^iPr 基团）和端乙基相连($P=0.45$)。反之，当 Nd(6)通过乙基桥和铝原子相连时，Nd(2)就直接和氧原子及端乙基相连（$P=0.55$），无论是 Nd(2)或 Nd(6)，两种情况出现的概率总和为 1，这类钕原子直接与端乙基相连，形成“过渡金属-碳键”，很有可能成为催化聚合的活性中心。但究竟何处钕原子是真正的活性中心还有待于深入地研究[12]。

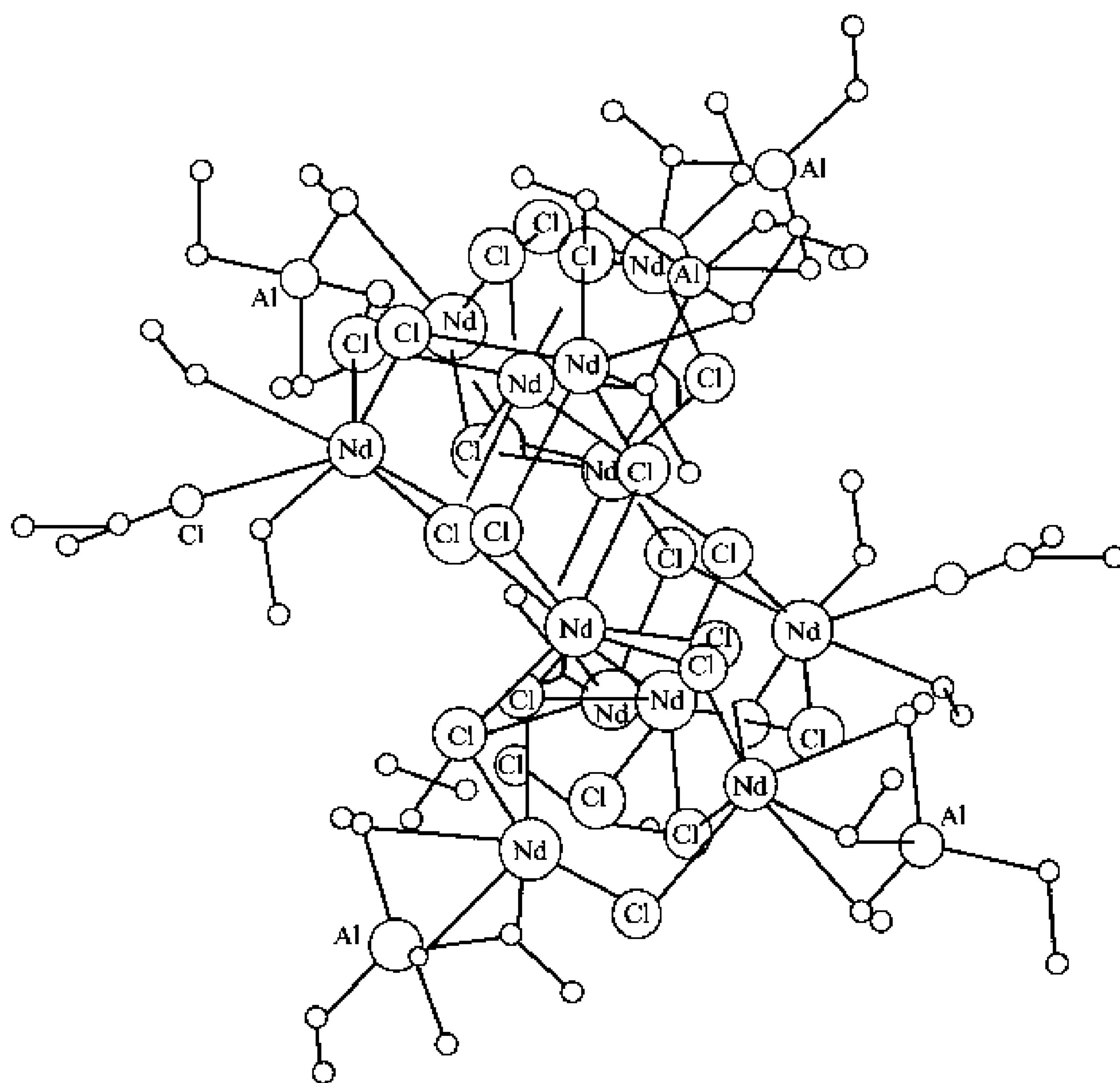


图 9-2 多核 Nd-Al 双金属配合物的单晶结构

9.2.3 本体和气相聚合

(1) **本体聚合**[12]　Ziegler-Natta 催化剂进行双烯聚合自 20 世纪 60 年代实现工业化生产以来，大都采取溶液聚合的方法，单体浓度仅为 10%～20%。溶液聚合的优点是聚合过程中产生的热量容易散发，聚合比较平稳，聚合物的质量易于控制，适合大工业连续化生产。其缺点是聚合过程使用大量溶剂，溶剂需要精制、干燥和回收，要添置大量设备和增加能耗。人们早就试图采用本体聚合方法实现双烯聚合。但是，由于聚合过程中体系黏度随着聚合转化率升高而增大，聚合热量不能散发出来，使聚合转化率很低并且聚合物的质量难以控制，聚合物含有大量的凝胶。

1982 年意大利 Enoxy 公司报道了用稀土金属催化剂进行丁二烯和异戊二烯的本体聚合，他们认为反应的压力和温度都是常规的，反应器的尺寸缩小了，由于不用溶剂和简化了后处理工艺，比现存的溶液聚合工艺要节能 80%以上。表明稀土金属催化双烯本体聚合具有较大的经济效益[87]。

王佛松等研究了不同的稀土金属催化体系对异戊二烯本体聚合的影响规律，对五种稀土金属催化体系的聚合活性进行了比较，发现不同钕化合物的活性顺序为 $Nd(naph)_3 > NdCl_3 \cdot nD > Nd(P_{507})_3 > Nd(P_{204})_3 > Nd(O^iPr)_3$；在环烷酸钕催化体系下，不同烷基铝的活性顺序为 $Al^iBu_3 > AlEt_3 > AlMe_3$；不同氯化物的活性顺序为 $Al^iBu_2Cl > AlEt_2Cl > Al_2Et_3Cl_3 > Me_3CCl$[88]。本体聚合所制备聚异戊二烯的分子结构与溶液聚合所得聚合物的分子结构基本相同，顺-1,4-结构含量也没有明显差别[89]。稀土金属本体异戊胶的性能与日本钛异戊橡胶 IR-10 相近。

进行了丁二烯本体聚合的研究，由于丁二烯室温下是气体，需要在耐压的容器中或低温下进行本体聚合。以氯代硅烷为第三组分的稀土金属均相催化剂进行丁二烯本体聚合，制备的聚合物特性黏数在 1.0～5.0 之间，聚合物几乎不含凝胶，聚合物的顺-1,4-结构含量高达 97%以上。说明该体系进行丁二烯本体聚合时，可以较大幅度地调节聚合物的分子量，获得质量较好的聚丁二烯。该项研究还指出，本体聚合的某些规律与溶液聚合极为相似，但比较奇怪的是，催化体系中 Al/Nd 增加，催化活性出现极大值后转为下降趋势，最佳 Al/Nd 摩尔比为 40，说明过量的烷基铝有降低催化活性的作用。在该均相稀土金属催化体系中，最佳的 Cl/Nd 摩尔比范围是 1.0～7.0，在此范围内本体聚合的单体转化率均高于 70%，说明在较宽的 Cl/Nd 范围催化活性是稳定的，这有利于工业化的平稳生产。在均相稀土金属催化体系 $Nd(naph)_3$-Al^iBu_2H-$(CH_3)_2SiCl_2$ 作用下，丁二烯本体聚合的活性要比溶液聚合高得多，而且本体聚合获得的聚合物分子量分布比较窄，有利于降低成本和改进产品的加工性能。本体聚合与溶液聚合所制备的顺-1,4-聚丁二烯，无论是加工性能还是强度性能均无显著差异[90]。

意大利的 Eni 弹性体公司和我国的锦州石油化工公司开展了稀土金属催化丁二烯本体聚合工业化研究[91～93]。

也曾有采用均相和非均相稀土金属催化体系进行丁二烯和异戊二烯本体共聚合的研究报道。本体共聚物只有一个玻璃化转变温度，说明共聚物是无规共聚物。在共聚物中两种单体均为顺-1,4-结构含量大于 95%的链节。当共聚单体比为丁二烯/异戊二烯＝30/70（摩尔比）时，共聚物的硫化胶具有良好的性能[94]。

(2) 气相聚合　气相聚合与其他工艺相比，由于不使用溶剂，省掉了溶液聚合所必需的

复杂的凝聚和分离工序，提高了操作安全性，降低了投资和操作费用，同时也降低了对环境的污染，又避免了本体聚合体系黏度随着聚合转化率升高而增大、反应热不易散发、聚合转化率低、聚合物的质量难以控制、有爆聚危险等缺点。气相聚合技术已在乙烯、丙烯聚合工业中得到广泛应用，产生了巨大的经济和环境效益。但对于丁二烯聚合，气相聚合技术的研究才刚刚开始，代表了今后的发展方向。丁二烯气相聚合有其自身的特点，如在聚合过程中有一定的压力（丁二烯的沸点为－4.17℃），而聚丁二烯产物也不同于聚乙烯和聚丙烯，在反应温度下是呈橡胶态的物质，聚合物颗粒易粘连，在反应器中不易分散等。

1995 年德国柏林工业大学和 Bayer 公司合作首先开展了丁二烯气相聚合的研究[95]。此后世界各大橡胶公司竞相研究和发表了有关丁二烯气相聚合的专利，他们所用的催化体系几乎包括了丁二烯聚合所有的催化体系[96]。1997 年作者等在燕山石化公司研究院的支持下率先开展了丁二烯气相聚合的研究。研制成功适用于丁二烯气相聚合的负载型稀土金属催化剂。采用环烷酸稀土金属盐、膦酸酯稀土金属盐等为主催化剂，不同烷基铝为共催化剂，含氯有机物为活化剂，无机物为载体，经过全面筛选、组合和制备方法的研究，得到了一类对于丁二烯气相聚合具有高活性、高定向性负载型稀土金属催化剂，如[$Nd(naph)_3$-$Al(^iBu)_3$-$Al_2Et_3Cl_3$]-SiO_2、[$Nd(naph)_3$-Al^iBu_3-$PhCH_2Cl$]-SiO_2、[$Nd(P_{204})_3$-Al^iBu_3-$PhCH_2Cl$]-SiO_2等用于丁二烯气相聚合的催化活性为 500～1800kg/(mol·h)，所得聚丁二烯的顺-1,4-结构含量在 95%以上[96～99]。

为了评价和考察负载型稀土金属催化剂在丁二烯气相聚合中的活性和性能，作者等建立了三套可视立式搅拌床反应釜（约 150ml）及丁二烯净化装置。经两年运转，表明装置及流程符合要求。在这装置上进行了催化剂组成和聚合反应条件的研究。反复试验得到的优化聚合条件为：丁二烯压力为 0.6～1.2MPa，聚合温度为 40～60℃，反应时间为 20～60min。有效的负载型稀土金属催化剂和优化的聚合条件在 2L 卧式双轴反应釜上放大试验的效果良好。

在丁二烯气相聚合动力学研究方面，除了 Eberstein 等曾进行过初步的宏观动力学研究和孙建中等利用多层模型研究了粒子的增长和粒子内部的传质、传热情况外[100,101]，还几乎是空白。作者等研究了负载型稀土金属配位体系催化丁二烯气相聚合的动力学[96,97]，提出了新的宏观动力学模型，考虑了催化活性中心的暴露及活化过程、链增长反应、失活反应和向烷基铝链转移四个基元反应和过程，推导出单体消耗速率等模型表达式，成功地关联了与聚合反应宏观条件之间的关系，可以较好地模拟整个聚合反应过程。应用这个模型及获得的参量，可以模拟具体的聚合反应实验和预测聚合过程中未引发的催化剂量、活性链总量以及聚合物产量的变化情况[102]。为了深入研究丁二烯气相聚合反应机理和聚合动力学，作者等首次应用 Monte Carlo 方法建立了丁二烯气相聚合微观反应模型、模拟算法和程序。模拟结果能与实验数据很好吻合（平均偏差为 0.91%～5.78%），获得了一组 40℃稀土金属催化剂催化丁二烯气相聚合的反应速率常数即引发速率常数 $k_i=(3.6\pm0.2)$ L/(mol·min)，增长速率常数 $k_p=(19000\pm1000)$ L/(mol·min)，向烷基铝链转移速率常数 $k_{trAl}=(40\pm5)$ L/(mol·min)，向单体链转移速率常数 $k_{trM}=(1.0\pm0.1)$ L/(mol·min)，链失活速率常数 $k_d=(0.0140\pm0.0005)\ min^{-1}$，验证了聚合反应由链引发、链增长、向烷基铝链转移、向单体（丁二烯）链转移和链失活终止反应组成的聚合机理[103,104]。丁二烯气相聚合体系动力学研究中应用 Monte Carlo 模拟方法可以比通常的解析计算方法使用更少的人为假设，以及能更深入地描述聚合反应的微观本质。最近 Kaminsky 等报道了采用 MAO/SiO_2 负载的钛配

合物催化的丁二烯气相聚合[105]。

作者等还开展了稀土金属催化异戊二烯气相聚合及其与丁二烯气相共聚合的研究。采用 $Nd(naph)_3$-Al^iBu_3-$Al_2Et_3Cl_3$ 体系在 Cl/Nd＝6、Al/Nd＝60、40～60℃聚合时，催化剂的催化效率为 600～1000kg/(mol·h)，聚异戊二烯的顺-1,4-结构含量大于 95％。在一定条件下丁二烯和异戊二烯可以气相共聚合，获得性能良好的无规共聚物[96]。

9.2.4 双烯烃共聚合

早在 20 世纪 70 年代中国科学院长春应用化学研究所进行稀土金属催化丁二烯和异戊二烯均聚的同时，也开展了两种单体共聚合的研究。在各种稀土金属催化体系作用下，两种单体均可进行共聚合，在共聚物的主链结构中，两种单体的链节主要以顺-1,4-结构为主，这是其他 Ziegler-Natta 催化剂所不能实现的[106]。后来又系统地研究了氯化稀土金属醇配合物同烷基铝组成的催化体系进行丁二烯和异戊二烯的共聚合，得到的聚合物仅有一个玻璃化转变温度（T_g），通过热裂解色谱分析证明，聚合物是共聚物而不是两种均聚物的混合物；建立了共聚速率方程并求得两种单体的竞聚率，丁二烯单体的竞聚率 $r_1>1$，异戊二烯的竞聚率 $r_2<1$，$r_1r_2\approx1$；又用统计方法对共聚物的分布进行了讨论，证明共聚物中同种单体两单元以下的链节占 60％～70％，从而确定共聚物为无规共聚物。改变各种聚合条件，共聚物的组成和结构变化很小，共聚物中两种单体的顺-1,4-结构含量在 95％以上[107]。

通过对聚合条件的选择，特别是 Al/Nd 摩尔比和 Al^iBu_3 中 Al^iBu_2H 的含量，能有效地控制共聚物的分子量和分子量分布，使共聚物具有很好的加工行为和较好的物理力学性能。对稀土金属催化丁二烯-异戊二烯共聚胶的性能测定表明，对相同的丁二烯/异戊二烯比的共聚胶来说，强度与共聚物的分子量有很大关系，分子量越高，强度越大。稀土金属丁二烯-异戊二烯共聚胶的最大特点是耐低温性能优异。丁二烯/异戊二烯比在 80/20 质量比时，共聚胶在－50℃下的伸长耐寒系数在 0.9 以上，而同样比例的共混胶仅为 0.1，其他物理力学性能介于顺丁橡胶和异戊橡胶之间[108]。

采用 $Ln(naph)_3$-Al^iBu_3-$Al_2Et_3Cl_3$ 催化体系分批加入不同单体的方法，可以实现丁二烯和异戊二烯的嵌段共聚合。通过 GPC 和物理力学性能测试表明两种单体分批聚合获得的聚合物确是嵌段共聚物[109]。后来 Hsieh 等的工作证实了这结果[110]。

稀土金属催化剂不同于阴离子聚合的引发剂，催化剂组分比较复杂。聚合过程中存在着链转移作用等，因而很难实现理想的活性聚合。嵇显忠、欧阳均等采用氯化钕异丙醇配合物-三乙基铝-庚烷体系进行了丁二烯在－70℃和－30℃下的聚合，发现聚合转化率与聚合时间几乎是通过坐标原点的线性关系，说明没有可检出的活性中心失活即终止反应。他们还发现聚合物的 M_n 与聚合时间和聚合转化率都呈线性关系；每个 Nd 原子所产生的聚合物分子链数目和聚合时间、转化率都无关，即在聚合时间内活性链数目几乎不变，表明没有可检出的链转移反应，从而表明丁二烯在该体系下－70℃的聚合是很接近于理想活性聚合的配位活性聚合，而－30℃的聚合较接近理想活性聚合。他们还进行了丁二烯与异戊二烯嵌段共聚合研究。聚合物的分子量分布宽度指数在 2.0 左右，这种现象可能是由于非均相催化体系，活性中心裸露程度不同，获得单体概率和链增长速率各不相同，再加上转化率较高时，体系黏度较大，部分活性中心暂时处于“休眠”状态，致使聚合物链长短不一，分子量分布过宽[111]。Бодрова 等人也进行了双烯“活性”嵌段共聚合的研究[112,12]。

20 世纪 80 年代末以来，稀土金属催化双烯烃与苯乙烯共聚合的研究得到关注。金鹰泰等采用 $(CF_3COO)_3Nd$-$Al(C_8H_{17})_3$-$(CH_3)_2CHCH_2Br$ 体系研究了苯乙烯和双烯烃的共聚合，发现

苯乙烯与丁二烯共聚合中，最佳活性在Al/Nd摩尔比为15时，使用辛基铝有较高活性，随着单体中苯乙烯含量增加，共聚合活性下降，且丁二烯链节的顺-1,4-结构含量降低[113]。金鹰泰等又探讨了$(CF_3COO)_3Ln$-$(R_{3-n}AlH_n$-$(CH_3)_2CHCH_2Br$催化体系中，不同配位基团、不同稀土元素、各种烷基铝及第三组分等因素对苯乙烯和双烯烃共聚合反应活性、聚合物分子量和立构规整性的影响[114,115]。他们于1998年又报道了$Nd(OCOCF_3)_2Cl$-$AlMe_3$-C_3H_5Br体系催化苯乙烯和反式异戊二烯嵌段共聚合的初步结果[116]。吴一弦等报道了$Nd(oct)_3$-Al^iBu_3-$CHCl_3$体系对苯乙烯和丁二烯共聚合，可以制备丁二烯链段顺-1,4-含量为90%～96%、苯乙烯摩尔分数为10%～15%、特性黏数为0.8～1.2dl/g的嵌段为主、兼有无规分布的丁苯共聚物，并将制得的共聚物与苯乙烯共混，测定了它们的性能[117]。

20世纪90年代中期以来，小林英一、古川淳二等陆续报道了$Gd(OCOCCl_3)_3$-Al^iBu_3-$AlEt_2Cl$[118～120]及$Nd(OCOCCl_3)_3$-Al^iBu_3-$AlEt_2Cl$体系[121～122]催化双烯烃和苯乙烯共聚合的结果。这两个催化体系都可制得苯乙烯含量较高和组成分布均匀的丁苯共聚物，缺点是随着苯乙烯含量的提高，共聚物中丁二烯链节的顺-1,4-结构含量会大幅度下降。

近年作者课题组也开展了苯乙烯与丁二烯或异戊二烯无规共聚合的研究，取得一些新结果。发现$Nd(naph)_3$-Al^iBu_3-$Al(^iBu)_2Cl$体系对丁二烯-苯乙烯共聚合有较高活性。在[Bd]=[St]=1.5mol/L、[Nd]= 3.0×10^{-3}mol/L、Al/Nd=10～60（摩尔比）、Cl/Nd=2～6（摩尔比）、5～60℃下聚合5h以上，可获得苯乙烯摩尔分数为5%～20%、丁二烯单元有较高顺式含量（90%～96%）、较高分子量（[η] =1～4dl/g）和较低凝胶含量（<5%）的共聚产物。典型聚合条件下，共聚合的竞聚率为$r_{Bd}=100$，$r_{St}=0.05$[123]。稀土金属催化体系$Nd(vers)_3$-Al^iBu_3-$CHCl_3$对丁二烯-苯乙烯共聚合也有较高活性。在[Bd]=[St]=1.8mol/L、[Nd]=6.0×10^{-3}mol/L、Al/Nd =10～15、Cl/Nd>6、催化剂陈化4h、40～60℃下聚合8h以上，可获得组成分布均匀，含苯乙烯10%～25%（摩尔分数）的丁二烯-苯乙烯共聚物。产物丁二烯单元顺式含量高（>94%）、分子量较高([η]=1～2dl/g)，并且没有凝胶。典型聚合条件下共聚合的竞聚率为$r_{Bd}=86$，$r_{St}=0.16$[124]。

研究了以烷基镁为助催化剂体系的丁二烯与苯乙烯共聚合，考察了不同的助催化剂、稀土元素、配体种类、催化剂各组分比例、单体投料比、聚合条件等对共聚合的影响，表明$Nd(P_{507})_3$-Mg^nBu_2-$CHCl_3$体系是较好的体系。在[Bd]=[St]=1.8mol/L、[Nd]=6.0×10^{-3} mol/L、Mg/Nd=10、Cl/Nd=10、催化剂陈化2h、50℃下聚合6～20h，可获得组成分布均匀的共聚产物。产物有较高的苯乙烯含量（摩尔分数10%～30%）、较高的丁二烯单元顺式含量（85%～90%）和较高的分子量（[η]=0.8～1dl/g)，并且几乎没有凝胶。典型聚合条件下共聚合的竞聚率为$r_{Bd}=36$，$r_{St}=0.36$[125]。

发现$Nd(acac)_3\cdot2H_2O$-Mg^nBu_2-$CHCl_3$催化体系对异戊二烯、苯乙烯的均聚及共聚都有较高活性。在[Ip]=[St]=1.8mol/L、[Nd]=6.0×10^{-3}mol/L、Mg/Nd=15～20、Cl/Nd=10、催化剂陈化1h、50～70℃下聚合16h，可获得含苯乙烯40%(摩尔分数）左右，异戊二烯单元以顺式结构为主（约为85%）的共聚产物。典型聚合条件下共聚合的竞聚率为$r_{Ip}=5.4$，$r_{St}=0.38$[126]。

研究还发现，采用三元稀土金属催化体系[$Nd(P_{204})_3$-Al^iBu_3-$BrCH_2CH_2Br$]可以用顺序聚合方法制备异戊二烯-环氧氯丙烷嵌段共聚物[127]、异戊二烯-甲基丙烯酸丁酯嵌段共聚物[128]、异戊二烯-甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物[129]、异戊二烯-1,2-环氧己烷嵌段共聚物[130]、异戊二烯-丙烯腈嵌段共聚物[131]，并研究了它们的共聚合特征及表征了这些共聚物。将异戊

二烯-1,2-环氧己烷共聚物用电化学方法吸附固定葡萄糖氧化酶制成了葡萄糖氧化酶电极，测定了其生物电化学活性[130]。异戊二烯-丙烯腈嵌段共聚物有两个玻璃化转变温度（−75.6℃，96.5℃），有优良的耐溶剂性和较好的力学性能[131]。还用 $Nd(naph)_3$-$AlEt_3$ 催化体系合成了异戊二烯-马来酸酐交替共聚物，共聚反应适宜条件为：$[M]_总=2.6mol/L$，$[Ip]/[MAn]=1$，$Al/Nd=10$，$[Nd]=5\times10^{-3}mol/L$，混合溶剂甲苯/二氧六环＝2/5（体积比），5℃聚合 2h，共聚物收率达到 70%。共聚物的交替结构经元素分析、红外光谱和 ^{13}C NMR 等表征鉴定[132]。

此外还有丁二烯与 1,3-戊二烯、1,3-己二烯和乙烯共聚合的报道[133~135]。

9.3 稀土金属催化炔烃聚合[136]

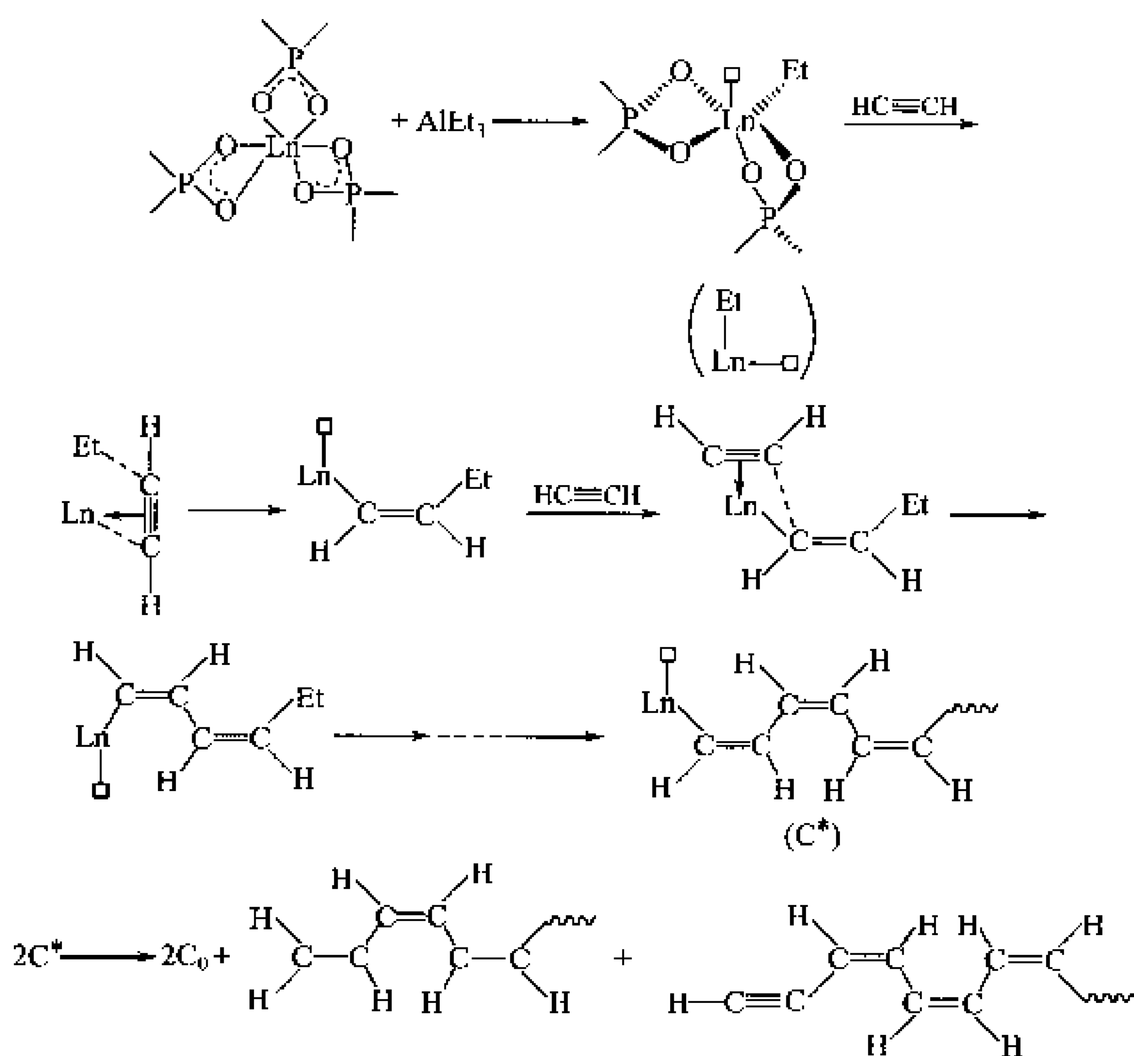
2000 年诺贝尔化学奖授予美国加州大学圣巴巴拉分校 A. J. Heeger 教授、美国宾夕法尼亚大学 A. G. MacDiarmid 教授和日本筑波大学白川英树教授，以表彰他们于 20 世纪 70 年代中期合作研究，发现用碘可以使聚乙炔化学“搀杂”显示金属导电性的开创性贡献，以及由此开始的二十多年来，他们在半导性和金属性有机聚合物（导电聚合物）领域的化学、结构、性能、物理及实际应用等方面做出的重大贡献[137]。

聚乙炔经电子给体或受体掺杂后可以成为 p 型或 n 型半导体乃至金属，为此被称为合成金属。聚乙炔有顺式和反式两种构型，都可以通过掺杂把电导率提高到金属导电水平。顺式聚乙炔的掺杂效应比反式聚乙炔的高 4～5 个数量级，且富有弹性和可挠曲性，易于加工。为此近年来人们致力于合成高顺式聚乙炔薄膜。国际上主要用 $Ti(OC_4H_9)_4$-$Al(C_2H_5)_3$ 催化剂于−78℃低温下使乙炔聚合制备高顺式（约 95%）聚乙炔薄膜[138]。

1981 年作者等首创应用稀土金属配合催化剂于室温（30℃左右）使乙炔聚合，获得顺式含量高、热稳定性和抗氧化稳定性好的聚乙炔膜，从而制得了聚乙炔新品种——稀土金属聚乙炔，以及开发了一类新的可以在室温下合成高顺式聚乙炔的优良催化剂。详细地研究了乙炔在 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 与 Lu 等 16 种稀土元素的环烷酸盐[17,18,139]、膦酸酯盐[17,140,141]及三异丙醇盐[142]等体系中的聚合规律。钪化物对双烯烃催化聚合的活性很小，但在乙炔聚合中却显示具有一定的催化活性[143]。环烷酸稀土金属体系于 30℃催化乙炔聚合的活性次序如下：Y，Ce ＞Nd，Yb ＞Pr ＞La ＞Lu，Gd ＞Tm，Er ＞Ho，Yb，Eu ＞Sm ＞Dy ＞Sc。稀土金属膦酸酯体系的催化活性则有下列次序：Nd ＞Gd ＞La ＞Y ～Er ＞Lu ＞Sc，推断此活性次序与离子半径和离子软硬酸的硬度有关[144]。乙炔在 $Nd(P_{204})_3$-$Al(C_2H_5)_3$-P_{204} 体系中的聚合动力学研究[140,143,144]表明，乙炔聚合速率正比于乙炔压力和催化剂浓度，活性中心可能以双分子终止失活。根据实验推断乙炔在稀土金属配合催化体系中是按配位阴离子机理进行聚合的，见图式 9-2。

研究测定了稀土金属聚乙炔的密度[145]、顺磁性[146]、结晶性[143]、氧化稳定性[147]、顺式（反式）稀土金属聚乙炔的 FTIR 光谱及其热异构化动力学和机理[148,149]、电子显微图像[150]、化学掺杂效应[151~157]以及其离子注人和正电子湮灭寿命谱[158~160]。研究了稀土金属聚乙炔和钕钛聚乙炔电极的电化学和电池性能[161~163]。

1983 年作者等首次用 Y、Sc、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的环烷酸盐和三烷基铝组成的配合催化剂使苯乙炔聚合成功，所得聚苯乙炔分子量为几千，易溶于有机溶剂，是黄色或褐色粉末。改变聚合反应条件则可生成具有顺-顺式结构、



图式 9-2 稀土金属催化乙炔聚合机理[344]

室温下不溶于有机溶剂的深红色聚苯乙炔[19,20]。1987 年又研究成功用环烷酸稀土金属盐-三异丁基铝配合催化剂在已烷-甲苯混合溶剂中于室温下使苯乙炔直接聚合成膜[22,164]。研究了催化剂配制方式、铝/稀土金属摩尔比、聚合温度、不同稀土元素对成膜聚合反应的影响以及成膜聚合反应动力学和机理[165]。实验结果表明聚合反应具有典型的链锁反应特征，为慢引发、快增长和自动终止的过程，与单体浓度和活性中心浓度都呈一级关系。不同稀土金属体系催化苯乙炔聚合的活性次序为：Gd>Lu>Nd～Ce>Ho>Sm>Dy>Eu>Er>Pr≫La>Y～Tm>Yb。还研究了钕铁化合物协同催化苯乙炔直接成膜聚合反应[166]。

研究测定了稀土金属聚苯乙炔膜的结构和性能[167]。稀土金属聚苯乙炔具有高顺式结构，经^{60}Co γ 射线或电子束辐照或者采用敏化剂可以提高其光敏性[168~170]，有可能应用于制作光敏材料。

稀土金属环烷酸盐、三烷基铝和乙醇组成的配合体系对 1-己炔、1-戊炔、3-甲基-1-戊炔、4-甲基-1-戊炔和 3-甲基-1-丁炔等烷基取代端炔烃有相当高的催化聚合活性，其中尤以钕和钪体系的活性为高，见表 9-4。这就首次发现了钪化合物在配合催化聚合——炔烃聚合中的高活性，并将会促进对钪的催化活性的研究[20,21]。

表 9-4 端炔烃在环烷酸钕和钪体系① 中的聚合[21]

单体	聚合物形态	环己烷				氯苯			
		转化率/%		$M_n\times10^{-4}$		转化率/%		$M_n\times10^{-4}$	
		Nd系	Sc系	Nd系	Sc系	Nd系	Sc系	Nd系	Sc系
1-己炔	黄色橡胶	100	95	3.5	2.4	99	96	2.0	3.2
1-戊炔	黄色橡胶	100	96	3.7	2.3	99	96	2.4	3.2
3-甲基-1-戊炔	淡黄色固体	38	32	3.0	1.5	—	—	—	
4-甲基-1-戊炔	黄色固体	63	56	2.6	1.2	69	45	2.3	2.1
3-甲基-1-丁炔	淡黄色固体	29	27	0.8	0.8	30	1.4	0.9	0.9

① $Nd(naph)_3$ 或 $Sc(naph)_3$-Al^iBu_3-C_2H_5OH 体系。

稀土金属催化体系制得的聚炔烃具有高顺式结构，较高的分子量，并易溶于脂肪烃和芳烃等有机溶剂。

9.4 稀土金属催化环氧烷烃开环聚合

聚环氧烷烃是一类有广泛用途的高分子。1985 年作者等发现由稀土金属化合物、烷基铝和水组成的 Ziegler 型催化剂是一类崭新的环氧烷烃开环聚合催化剂。这类稀土金属新催化剂对环氧乙烷、环氧丙烷和环氧氯丙烷的开环聚合和共聚合有相当高的聚合活性和聚合速度，可以高收率制备高分子量（高达数百万）聚合物[24]。

9.4.1 环氧烷烃聚合

用稀土金属配合催化体系催化环氧乙烷开环聚合，在一定条件下能制得分子量为 50 万～300 万、转化率达 80%以上的聚环氧乙烷。研究了环氧乙烷在 $Nd(P_{204})_3$-Al^iBu_3-H_2O-甲苯体系[171]、$Nd(P_{507})_3$-Al^iBu_3-H_2O-甲苯体系[172]和 $Y(P_{204})_3$-Al^iBu_3-H_2O 体系[173]中开环聚合时催化剂组分的摩尔比、催化剂浓度、聚合反应温度等的影响。研究表明环氧乙烷聚合反应速度与单体浓度和钕化合物浓度各呈一级关系，其表观活化能为 33.8kJ・mol^{-1}。稀土金属聚环氧乙烷是含 60%～70%结晶度的聚合物。

研究发现上述三元稀土金属配合体系也是合成高分子量聚环氧丙烷的优良催化剂。催化剂中微量水的存在是必要的，在 H_2O/Al 摩尔比为 0.5～0.7 时，聚合物的产率和分子量都较高。以甲醇、乙醇、异丙醇、乙酰基丙酮等代替水作第三组分，其效果都不如水[174]。又发现稀土金属乙酰丙酮盐与部分水解三乙基铝$\left[Al(C_2H_5)_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O\right]$组成的体系的催化活性最高，环氧丙烷聚合 2h，可以获得其他体系 24h 聚合同等量的聚合物，且其黏均分子量超过 300 万，见表 9-5[175]。

表 9-5 $Ln(acac)_3$-$AlEt_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 体系聚合环氧丙烷[175]

Ln	La		Pr		Nd		Sm		Eu	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
C/%	60	79	60	61	64	64	62	67	6	14
$[\eta]$/dl・g^{-1}	13.3	11.5	12.5	8.41	11.3	6.74	10.6	8.07	-	5.04
Ln	Gd		Dy		Ho		Yb		Y	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
C/%	60	62	66	69	76	81	71	73	66	70
$[\eta]$/dl・g^{-1}	9.28	7.14	9.03	5.86	7.28	4.88	5.95	3.54	10.7	5.76

注：反应条件为 80℃，2h；(1) 为 Al/Ln=6（摩尔比）；(2) 为 Al/Ln=8（摩尔比）；C 为转化率。

分析测定表明稀土金属聚环氧丙烷具有高的立体规整性[176]（见表 9-6）。

表 9-6 稀土金属聚环氧丙烷的立构规整性[176]

级分	立构规整性				
	二元组含量/%		三元组含量/%		
	m	r	I	H	S
全部	0.72	0.28	0.60	0.33	0.07
丙酮不溶物	1.0	0	1.0	0	0
丙酮可溶物	0.57	0.43	0.49	0.34	0.17

注：m，I = 全同；r，S = 间同；H = 无规。

用膨胀计方法研究环氧丙烷在稀土金属配合催化剂 $Nd(P_{204})_3$-Al^iBu_3-H_2O 作用下的聚合反应动力学，表明聚合反应速度对单体浓度及催化剂浓度均呈一级关系，环氧丙烷开环聚合反应表观活化能为 61.3kJ/mol[177]。为了了解上述稀土金属配合催化体系活性中心的形成过程，采用紫外可见光谱、红外光谱及磷核磁共振谱等方法进行研究，发现稀土元素钕在活性中心形成过程中没有价态变化，Al^iBu_3 与 $Nd(P_{204})_3$ 间发生了烷基交换反应，少量水的加入形成了稀土金属三元活性中心：Nd-O-Al[178]。

作者等还研究了壳聚糖固载稀土金属催化体系对环氧丙烷的开环聚合反应及其动力学[179]，发现这个体系有高的活性、高的立体定向性，并能制备高分子量聚环氧丙烷（分子量为 2×10^6）。动力学研究表明聚合反应速率对单体浓度和催化剂浓度各呈一级关系，聚合反应表观活化能为 37.1kJ/mol。杯[4]芳烃衍生物钕配合物-Al^iBu_3-H_2O 体系也可以使环氧丙烷聚合，聚环氧丙烷的收率和立构规整性良好[180]。

环氧氯丙烷在乙酰基丙酮稀土金属-三异丁基铝-水体系中开环聚合的情况示于表 9-7[181]。由表 9-7 可见乙酰基丙酮稀土配合催化剂也是环氧氯丙烷开环聚合的优良催化剂，聚合速度快，聚环氧氯丙烷的分子量高达 100 万，且其结晶度在 10%～20%范围内，比其他体系所得聚环氧氯丙烷的结晶度低，这是优良橡胶材料所希望的。研究了 $Nd(acac)_3$ 体系中 Al/Nd 摩尔比、H_2O/Al 摩尔比、溶剂种类、聚合温度等因素对聚合反应的影响。并用 ^1H NMR 跟踪测定环氧氯丙烷聚合过程中瞬间单体浓度的方法，确定环氧氯丙烷均聚速度与单体浓度和催化剂浓度都呈一级关系。采用膨胀计法研究了环氧氯丙烷在 $Nd(P_{204})_3$-Al^iBu_3-H_2O 三元配合体系中开环聚合动力学，得到反应速度与单体浓度和催化剂浓度都呈一级关系的同样结论，其聚合反应活化能为 48.9kJ/mol[177]，初步提出了快速引发、活性中心双基失活和向烷基铝发生转移的机理[182]。

表 9-7　环氧氯丙烷在 $Ln(acac)_3$-Al^iBu_3-H_2O 体系中的聚合①

项　目	Ln								
	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	Y
收率/%	30	43	51	53	21	55	57	60	60
$[\eta]$/dl·g^{-1}	4.4	4.1	6.5	4.5	3.4	3.6	4.0	3.7	4.1
M_v/$\times10^5$	10.7	9.8	16.5	10.9	7.9	8.6	9.6	8.8	9.8

① Al/Ln=8，H_2O/Al=0.5，80℃，2h。

后来研究发现稀土金属三氟乙酰丙酮与三异丁基铝和水或乙酰基丙酮组合的配合催化剂也可以使环氧氯丙烷聚合制得分子量 30 万的聚合物[183]。$Nd(O^iPr)_3$-Al^iBu_3 体系可在 −22℃低温下使环氧氯丙烷聚合制得分子量为 10 万至 30 万的聚环氧氯丙烷[184]。壳聚糖固载钕配合物(CS·Nd)与三异丁基铝和苯甲酸甲酯(Ⅲ)可以组成对环氧氯丙烷聚合有很高活性的催化体系。在 $Nd=1\times10^{-6}$ mol/g 单体、Al/Nd＝60（摩尔比）、Ⅲ/Al＝0.6（摩尔比）、60℃甲苯中可以 93%收率制备得到分子量高达 2.82×10^6 低结晶度聚环氧氯丙烷。聚合反应表观活化能为 25.5kJ/mol [185]。

研究发现无水稀土金属氯化物与 50%发烟硫酸组成的体系是四氢呋喃均聚和四氢呋喃与环硫氯丙烷共聚合的新催化体系。在合适条件下可以得到 65%转化率、黏均分子量为 10000 至 15000 的白色聚四氢呋喃[186]。作者还研究了氧化苯乙烯用杯[6]芳烃钕配合物-Al^iBu_3-P_{204}体系的开环聚合反应。研究了 Al/Nd 摩尔比、溶剂、聚合温度、聚合时间的影响，表征了聚合物的结构[187]。

9.4.2 环氧烷烃共聚合

研究发现 $Nd(P_{204})_3$-Al^iBu_3-H_2O 体系也可以使环氧乙烷和环氧丙烷进行无规共聚和嵌段共聚合[188]。表 9-8 列示原料中环氧乙烷(EO)和环氧丙烷(PO)的比率对无规共聚反应的影响。求得两单体的竞聚率为：r_1(EO)=1.60±0.04，r_2(PO) = 0.45±0.02。

表 9-8 环氧乙烷/环氧丙烷比率对无规共聚反应①的影响[188]

EO/PO 摩尔比	转化率/%	$[\eta]$/dl·g^{-1}	共聚物中 EO 摩尔分数/%
20/80	50	4.41	35
32/68	54	5.04	45
45/55	58	5.68	58
57/43	67	5.71	65
70/30	71	7.69	76
88/12	82	8.34	92

① 共聚合条件：$[EO]_0+[PO]_0=2.5$ mol/L，$[Nd]_0=7.5\times10^{-3}$mol/L，Al/Nd=8，80℃，22h。

表 9-9 为 EO、PO 嵌段共聚合情况。研究了环氧乙烷和环氧丙烷共聚物与 NaSCN 组成配合物后的离子导电性，共聚物中环氧丙烷含量在 27%时 30℃的离子电导率最高，达到5×10^{-5}S/cm[189]。

表 9-9 环氧乙烷、环氧丙烷嵌段共聚[188]

PO 质量/g	EO 质量/g	共聚时间/h	总转化率(质量分数)/%	$[\eta]$/dl·g^{-1}
1.3	0		100	2.61
1.3	1.6	3	80	5.37
1.3	1.6	6	92	7.05
1.3	1.6	10	98	7.73
1.3	1.6	20	100	8.32

注：共聚合条件为$[Nd]_0=9.0\times10^{-3}$mol/L，Al/Nd=8，80℃。

曾用壳聚糖固载稀土金属-三异丁基铝-乙酰基丙酮体系研究了环氧乙烷与环氧丙烷的开环共聚合。研究了 CS·Y 体系影响共聚合的因素，发现其催化活性达到 192 kg/mol，其竞聚率[190]为 r_1(EO)=2.75，r_2(PO)=0.55。

还研究了环氧丙烷与烯丙基缩水甘油醚(AGE)在 $Nd(acac)_3$-$AlEt_3$-$\frac{1}{2}H_2O$ 体系中的共聚合，得到竞聚率为 r_1(PO)=2.03，r_2(AGE)=0.52。环氧氯丙烷(ECH)与烯丙基缩水甘油醚在 $Nd(acac)_3$-Al^iBu_3-$\frac{1}{2}H_2O$ 体系中共聚合时的竞聚率为 r_1(ECH)=0.50，r_2(AGE)=0.40。测定了环氧氯丙烷与环氧丙烷或环氧乙烷在 $Y(acac)_3$-H_2O-Al^iBu_3 体系中的竞聚率[191]分别为 r_1(PO)=2.08，r_2(ECH)=0.31；r_1(EO)=11.9，r_2(ECH)=0.21。

9.5 稀土金属催化环硫烷烃开环聚合

9.5.1 环硫丙烷聚合

环硫丙烷聚合物具有优良的耐油性、耐热性和力学性能，可用作橡胶和塑料。作者等首次发现稀土金属化合物、烷基铝和水组成的配合催化剂是环硫丙烷开环聚合的优良催化剂[24]。表 9-10 列示了环硫丙烷在不同稀土金属膦酸酯盐体系中的聚合情况[24]。可见镧、镨、钕和镱等稀土金属体系能在较低催化剂浓度下使环硫丙烷迅速开环聚合，以颇高的收率

制备分子量200万以上的聚环硫丙烷。在实验条件下，不同稀土元素体系的活性次序为：Yb～La>Pr>Nd>Eu>Lu>Gd>Dy>Ho>Er。

表 9-10 环硫丙烷用 $Ln(P_{204})_3$ 体系的聚合①

项目	Ln									
	La	Pr	Nd	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
转化率/%	81	78	75	49	33	24	4.5	1.5	82	36
$[\eta]$/dl·g^{-1}	6.2	5.5	3.5	3.4	3.7	3.2	—	—	3.0	3.8
M_w/×10^4	479	402	197	190	219	174	—	—	160	223

① 聚合条件：溶剂甲苯，[单体]＝1.31mol/L，$[Ln]_0=6.04\times10^{-3}$mol/L，Al/Nd＝8（摩尔比），H_2O/Al＝0.5（摩尔比），70℃，10h。

不同配体对催化活性和聚合物分子量影响不大，但以乙酰基丙酮为配体的体系更佳。仔细研究了环硫丙烷在 $Nd(P_{204})_3$-$Al(^iBu)_3$-H_2O 体系中聚合时催化剂组成、催化剂陈化时间和聚合时间对环硫丙烷聚合的影响及聚合反应动力学。环硫丙烷聚合反应速度对单体浓度和催化剂浓度各呈一级关系，聚合反应活化能为61.4kJ/mol。用^{13}C NMR、X射线衍射、GPC和DSC等研究了稀土金属聚环硫丙烷的链结构，表明环硫丙烷开环聚合以β方式开环为主，聚合物链中全同结构超过60%，再次显示了稀土金属配合催化剂的高定向性。

9.5.2 环硫氯丙烷聚合[192]

环硫氯丙烷(CMT)侧链甲基上有氯官能团是制备功能高分子的优良反应基，是一个不易开环聚合的单体。至今只有 $BF_3\cdot Et_2O$ 等少数催化剂在－78℃低温下经过相当长的聚合时间才能获得少量分子量很低的聚合物。经过研究，作者等首次发现稀土金属化合物和三异丁基铝组成的配合催化剂能使环硫氯丙烷聚合获得颇高收率、颇高分子量的白色软质固体状聚合物[25]，见表9-11。表明不同配体和不同稀土元素组成的催化剂对聚合影响不大。研究了环硫氯丙烷在 $Nd(P_{204})_3$-Al^iBu_3 体系中聚合的特征，也即催化剂浓度、催化剂组成比、聚合温度和聚合时间等的影响。聚合反应动力学研究表明聚合反应对单体浓度和催化剂浓度都各呈一级关系，聚合反应表观活化能为28.4kJ/mol[193]。

表 9-11 环硫氯丙烷在稀土金属催化剂下的聚合①

项目	Ln				
	$Y(acac)_3$	$Y(P_{204})_3$	$Nd(acac)_3$	$Nd(P_{204})_3$	$Nd(P_{507})_3$
转化率/%	55.2	64.1	72.3	69.0	67.1
$[\eta]\times10^2$/dl·g^{-1}	4.0	2.6	3.5	3.6	4.2

① 聚合条件：[Ln]＝1.8×10^{-2}mol/L，[CMT]＝4mol/L，Al/Nd＝12（摩尔比），70℃，20h，溶剂甲苯。

研究发现采用 $Al_2Et_3Cl_3$ 作助催化剂可以制备比 Al^iBu_3 体系分子量高的聚环硫氯丙烷，如表9-12所示[194]。

表 9-12 环硫氯丙烷在 $Ln(P_{204})_3$-$Al_2Et_3Cl_3$ 体系中的聚合①

项目	Ln									
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Er	Y
转化率/%	32	27	35	32	31	34	34	36	34	42
$[\eta]\times10^2$/dl·g^{-1}②	9.1	5.4	9.1	9.4	3.8	4.4	4.8	4.2	4.0	4.3

① Al/Nd＝12，[Ln]＝1.15×10^{-2}mol/L，[CMT]＝2.88mol/L，－10℃时引发，30℃聚合24h，甲苯溶剂。

② 25℃、THF中测定。

也研究了环硫氯丙烷在 $Nd(acac)_3\cdot H_2O$-$Al_2Et_3Cl_3$ 体系中聚合的情况[195]。

进一步研究发现 $SO_4^{2-}/TiO_2/Ln^{3+}$ 固体超强酸是当前环硫氯丙烷开环聚合最好的催化剂，可以制备颇高转化率及文献上最高分子量的聚环硫氯丙烷，见表 9-13[192,196,197]。

表 9-13 环硫氯丙烷在超强酸稀土金属中的聚合①

M_xO_y	TiO_2							ZrO_2	Fe_2O_3
Ln	—	La	Pr	Nd	Gd	Dy	Y	Nd	Nd
转化率/%	35	67	62	63	66	57	61	43	41
$[\eta]$/dl·g^{-1}②	0.17	0.22	0.19	0.19	0.20	0.20	0.21	0.21	0.18
$M_\eta/\times10^4$③	3.06	4.14	3.48	3.53	3.79	3.80	4.10	4.07	3.29

① 0.1g SO_4^{2-}(1.85)/M_xO_y/Ln^{3+}(0.052)-600，1.25g CMT，50℃，24h，本体聚合。

② 30℃、THF 中测定。

③ 由 Mark-Houwink 方程计算，$[\eta]=0.594\times10^{-4}M_\eta^{0.771}$ (THF，30℃)[197]。

环硫氯丙烷在固体超强酸体系中的聚合是以阳离子机理进行的，其活性中心是一个螯合双配位 Brösted 酸[198]。

9.5.3 环硫烷烃与环氧烷烃共聚合以及功能螯合树脂制备

研究发现稀土金属乙酰基丙酮盐或稀土金属环烷酸盐与三异丁基铝的配合催化剂对难于开环均聚合和共聚的环硫氯丙烷与环氧氯丙烷(ECH)共聚合有良好的催化活性，能制备得到类交替共聚物。至今文献上未见这种共聚合报道。详细考察了 $Nd(acac)_3$-Al^iBu_3 和 $Nd(naph)_3$-Al^iBu_3 催化体系的共聚合特征。$Nd(acac)_3$-Al^iBu_3 体系的最大催化效率达到 10000g/mol 以上。测定了 CMT(1)和 ECH(2)共聚合的竞聚率为 $r_1=0.022$，$r_2=0.097$[199]。

又研究发现 $Y(P_{204})_3$-Al^iBu_3-H_2O 催化体系是环硫氯丙烷和环氧丙烷(PO)开环共聚合的优良催化剂，最大催化效率达到 6000g/mol 以上。测得环硫氯丙烷(1)的竞聚率为 $r_1=0.014$，环氧丙烷(2)的竞聚率为 $r_2=1.37$[200]。

聚环硫氯丙烷和环硫氯丙烷与环氧氯丙烷共聚物，在少量二乙烯三胺存在下先制得交联预聚物，再将交联预聚物分别与硫代硫酸钠、叠氮化钠、2-氨基噻唑、4-氨基氨替吡啉、乙基原磺酸钾、硫氰化钾等试剂反应，合成了主链和侧链上都具有功能基的 12 种新型功能螯合树脂。这些树脂对贵金属 Au(Ⅲ)、Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)和 Ag^+ 有较高的吸附性和较好的选择性[201]。

又研究合成了以聚硫醚为主链的伯胺型树脂(CAn)，其结构见图 9-3。

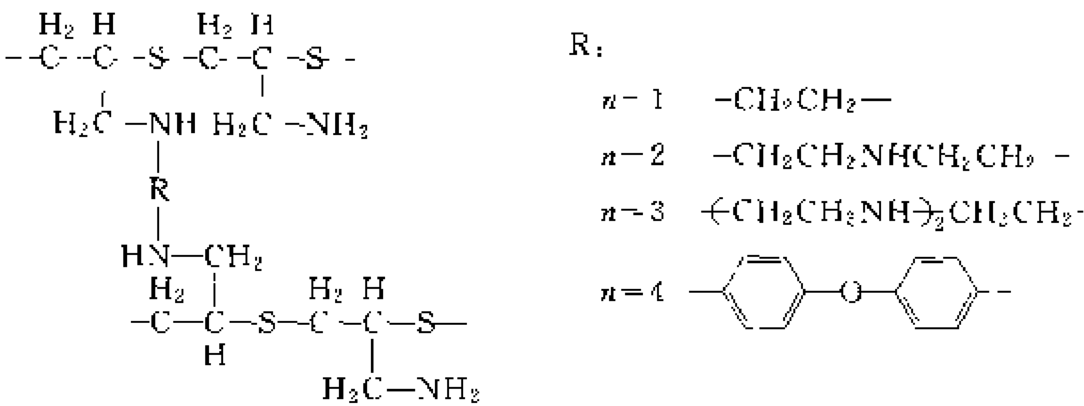


图 9-3 以聚硫醚为主链的伯胺型树脂的结构

CAn 树脂再与 CS_2 反应制成 CDTC 树脂，与二醛基化合物反应制得席夫碱型 CSB 树脂，及以聚硫醚预交联物与硫氰化钠、叠氮化物等构成了其他几类树脂共 19 种[192,202]。系统测定了这些树脂对贵金属离子的吸附性能，发现 CA 树脂对 Au(Ⅲ) 和 Ag^+，CDTC 树脂对 Ag^+ 有突出的捕获性能，表明它们有可能被用来从金属离子溶液中分离和富集贵金属离子。

9.6 稀土金属催化二氧化碳和环氧烷烃开环共聚合

二氧化碳的固定从资源利用和保护环境考虑是一个引人注目的课题。CO_2 与环氧烷烃共聚制备脂肪族聚碳酸酯是催化固定 CO_2 的一个方法，至今报道的共聚合催化剂只有以有机锌和含活泼氢化合物如水、二元酚或三元酚组成的催化剂，而且共聚物的收率和分子量等尚待改进。经过研究，作者等首先发现稀土金属膦酸酯盐[$Ln(P_{204})_3$]、三异丁基铝与甘油(Ⅲ)组成的催化剂是一类新的能使二氧化碳和环氧丙烷共聚合的催化剂，如表 9-14 所示[29]。$Y(P_{204})_3$-Al^iBu_3-甘油体系活性最高，生成聚碳酸酯的分子量高达 47 万，而且共聚物的热分解温度在 300℃以上，即具有优良的热稳定性。研究了 $Y(P_{204})_3$ 体系中第三组分种类、溶剂种类、催化剂组成、聚合温度和聚合时间等的影响[29]。在此基础上，后来又有一些工作报道[203,204]。

表 9-14 $Ln(P_{204})_3$-Al^iBu_3-甘油体系催化环氧丙烷(PO)和 CO_2 共聚①

项目	Ln												
	Sc	Y	La	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
效率/g·mol^{-1}	1223	1672	697	973	855	552	894	934	1289	473	158	1210	1525
[η]/dl·g^{-1}	0.315	3.82	0.485	0.417	1.04	0.210	0.093	1.00	0.545	0.330	0.690	0.600	1.67
$M_\eta/\times 10^4$	2.07	46.9	3.55	2.94	9.22	1.25	0.45	8.78	4.12	2.20	5.52	6.63	16.7

① 聚合条件：Al/Ln=8，Ⅲ/Al=0.5，[PO]=2.05mol/L，3～4MPa CO_2，17h，60℃，[Ln]=0.038mol/L，溶剂为1,4-二氧六环 + 甲苯（4∶1）。

文献报道[205]，在以有机锌为基础的催化剂存在下，CO_2 与单取代环氧烷烃（$H_2C—CH—X$，两碳经 O 成环）共聚时，单取代环氧烷烃基团（—X）共聚合活性次序为：$ClCH_2$—<$C_6H_5CH_2$—<C_6H_5—< $ROCH_2$—（R 为丁基或苯基）<CH_3—。可见环氧丙烷活性最大，环氧氯丙烷（ECH）活性最小。至今还没有合适的催化剂以使环氧氯丙烷与 CO_2 很好地共聚。然而，研究发现 $Ln(P_{204})_3$-Al^iBu_3 稀土金属配合催化体系可以使 ECH 与 CO_2 很好地共聚合（见表 9-15），以颇高得率制得含有 30%（摩尔分数）CO_2 单元的高分子量 ECH-CO_2 共聚物，其分解温度为 320℃[30]。

Lu 体系所得共聚物的得率和特性黏数都最高。研究了 $Y(P_{204})_3$-Al^iBu_3 体系和 $Nd(P_{204})_3$-Al^iBu_3 体系[206]的溶剂种类、催化剂浓度、聚合温度和添加第三组分等的影响。结果表明 ECH-CO_2 共聚的稀土金属二元催化体系以不加第三组分和 1,4-二氧六环作溶剂为好。

表 9-15 ECH-CO_2 在 $Ln(P_{204})_3$-Al^iBu_3 体系①中共聚合[30]

项目	Ln									
	La	Nd	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y
得率/g·mol^{-1}	1640	1552	1236	1578	1539	1986	2512	3038	3945	1846
[η]/dl·g^{-1}	0.52	0.21	0.76	0.25	0.28	0.24	0.33	0.47	1.40	1.49
$f(CO_2)$(摩尔分数)/%	29	30	24	26	27	28	25	25	24	30

① 聚合条件：Al/Ln=8，[ECH]=1.96mol/L，[Ln]=3.31×10^{-2}mol/L，3～4MPa CO_2，溶剂为 1,4-二氧六环，24h。

还首次用 $Y(P_{204})_3$-Al^iBu_3 体系合成了环氧氯丙烷-马来酸酐-二氧化碳三元共聚物[207]。

9.7 稀土金属催化丙交酯、己内酯和环碳酸酯开环聚合

聚丙交酯、聚己内酯和聚环碳酸酯具有优良的生物相容性、生物降解性、无毒等特点，广泛地用作生物降解医用材料，如药物可控释放载体和外科缝线等。因此丙交酯、己内酯和环碳酸酯等开环聚合研究是近年高分子合成中的一个热点课题。

9.7.1 丙交酯开环聚合

作者等的研究发现，稀土金属化合物、三烷基铝和水组成的配合催化剂是一类全新的丙交酯开环聚合催化剂，不同的稀土元素、配位基团及不同的三烷基铝组成了许多种可供选用的催化剂。这类催化剂种类多，聚合条件温和，所得聚丙交酯分子量稳定可控，且分子量分布窄（$M_w/M_n=1.5$），是一类很有特点的丙交酯聚合催化剂。

9种稀土金属环烷酸盐与三异丁基铝及水组成的配合催化体系对丙交酯的聚合列示于表9-16[26]。可见它们都能使丙交酯开环聚合，在110℃聚合4h转化率接近100%，所得聚丙交酯黏均分子量在$3.3\times10^4\sim3.9\times10^4$之间。各种配位基团的稀土金属催化体系均能使丙交酯聚合，聚合转化率高，聚丙交酯的分子量亦相近。以三乙基铝代替三异丁基铝组成的稀土金属配合催化剂的聚合活性比三异丁基铝体系高，而聚合物分子量相近[26]。

表 9-16　各种稀土金属配合催化剂①对丙交酯的聚合①

项　目	Ln								
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Tm
转化率/%	96.9	99.3	99.8	99.2	99.7	99.4	99.8	99.7	99.7
$M_\eta/\times10^4$	3.36	3.78	3.58	3.64	3.76	3.79	3.91	3.79	3.38

① 聚合条件：$Ln(naph)_3$-Al^iBu_3-H_2O体系，Al/Ln=5，$H_2O/Al=0.25$，110℃，4h，[M]=2.0mol/L，[M]/[Ln]=200，甲苯。

最近研究发现在甲苯溶剂中单组分的异丙氧基稀土金属化合物（La、Nd、Dy和Y）能催化聚合D,L-丙交酯获得较高分子量的聚丙交酯（$M_\eta=4\times10^4$），见表9-17。聚合反应速度与单体浓度和催化剂浓度均成一级关系，聚合反应表观活化能为67.7kJ/mol[208]。

表 9-17　丙交酯在异丙氧基稀土金属体系中的聚合①

催化剂	温度/℃	时间/h	转化率/%	$M_\eta/\times10^4$
$La(O^iPr)_3$	90	21	87.6	4.27
	100	10	87.0	4.15
$Nd(O^iPr)_3$	90	21	80.0	3.98
	100	10	81.0	3.88
$Dy(O^iPr)_3$	90	21	75.0	3.45
	100	10	80.1	3.15
$Y(O^iPr)_3$	30	21	70.5	2.95
	100	10	70.5	3.52

① 聚合条件：$Ln(O^iPr)_3=6.5\times10^{-3}$mol/L，[LA]/[M]=300，甲苯。

单用乙酰基丙酮钇在THF或乙酸乙酯(或氯仿、甲苯)中都可于80℃催化丙交酯聚合，获得收率90%、黏均分子量为1万～2.6万的聚丙交酯[209]。

邓先模等报道了D,L-丙交酯用苯基稀土金属化合物（Y，Sm，Nd）引发的本体和溶液聚合结果[210]。

9.7.2 ε-己内酯开环聚合

已报道的ε-己内酯（CL）聚合的络合型催化剂主要有双金属氧联醇、烷氧基铝和卟啉

铝等。作者等第一次发现膦酸酯稀土金属或环烷酸稀土金属或乙酰基丙酮稀土金属或苯酰基丙酮稀土金属与三烷基铝组合的体系对 ε-己内酯开环聚合具有高的活性。乙酰基丙酮稀土金属体系的催化活性和所制备的聚己内酯的分子量都更高一些[27a]。各种乙酰基丙酮稀土金属体系对 ε-己内酯的聚合见表 9-18。

表 9-18 $Ln(acac)_3$-$Al(C_2H_5)_3$ 体系对 ε-己内酯的聚合①

项 目	Ln										
	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Lu	Y
转化率/%	68.5	66.7	87.0	88.9	75.9	85.2	88.9	90.7	77.8	79.6	88.9
$M_\eta \times 10^{-4}$	3.02	3.27	3.22	4.04	2.45	2.98	4.26	4.87	4.40	4.50	3.02
结晶度/%	62	61	67	59	63	65	63	60	65	67	61

① 聚合条件：[催化剂]=7.5×10⁻⁴mol/L，Al/Ln=12，[ε-CL]/[Ln]=1578，60℃，2.5h，苯。

$Nd(acac)_3 \cdot 3H_2O$-$AlEt_3$ 催化 ε-己内酯开环聚合反应速度与单体浓度呈一级关系，与催化剂浓度呈 1/2 级关系，表观活化能为 59.4kJ/mol。经 IR、UV-Vis、NMR 等方法研究聚合反应机理，表明开环聚合反应为配位-插入机理，ε-己内酯在 Nd-Al 双金属配合物上配位，而后以酰氧键断裂开环聚合。

又研究发现单组分异丙氧基稀土金属化合物的 CCl_4 溶剂体系是制备数均分子量高达 15 万聚己内酯的高活性催化剂，如表 9-19 所示[211,212]。

表 9-19 异丙氧基稀土金属化合物对 ε-己内酯的聚合①

$Ln(O^iPr)_3$	La	Pr	Nd	Gd	Dy	Y
转化率/%	100	97	94	90	84	80
$M_n \times 10^{-4}$	14.9	14.8	14.6	13.7	12.6	11.7
M_w/M_n	2.04	1.97	1.92	1.77	1.37	1.20

① 聚合条件：$[Ln(O^iPr)_3]=5.14\times10^{-4}$mol/L，[CL]/[Ln]=2400（摩尔比），60℃，1h，溶剂为 CCl_4。

无水稀土金属卤化物是制备其他稀土金属化合物的起始原料，易于制备，比较稳定。新近研究发现在适当条件下稀土金属卤化物单组分能催化 ε-己内酯开环聚合。如在 100℃，所有稀土金属氯化物和溴化钕、碘化钕都有催化活性，可以制得分子量约 5 万的遥爪聚合物。如向聚合体系添加少量环氧化合物，可大大提高稀土金属卤化物的催化活性[27b,213]，见表 9-20、表 9-21。

表 9-20 稀土金属卤化物催化 ε-己内酯本体聚合①

LnX_3	时间/h	温度/℃	转化率/%	$M_n \times 10^{-4}$
$LaCl_3$	40	100	58.3	2.1
$NdCl_3$	40	100	82.5	4.5
$NdCl_3$	16	100	21.1	—
$NdCl_3$	16	130	100	3.9
$NdCl_3$	32	100	53.0	2.4
$NdBr_3$	32	100	55.8	2.5
NdI_3	32	100	60.6	3.2
$SmCl_3$	40	100	85.0	4.7
$DyCl_3$	40	100	88.0	2.7
$YbCl_3$	40	100	100	3.6
YCl_3	40	100	45.3	1.2

① 聚合条件：$CL/LnX_3=120$。

表 9-21 稀土金属卤化物-环氧丙烷体系催化 ε-己内酯本体聚合①

LnX_3	时间/min	转化率/%	$M_\eta \times 10^{-4}$	LnX_3	时间/min	转化率/%	$M_\eta \times 10^{-4}$
$LaCl_3$	360	87	26.7	$SmCl_3$	180	100	19.7
$PrCl_3$	280	92	23.2	$EuCl_3$	180	100	18.3
$NdCl_3$	240	100	22.1	$GdCl_3$	150	97	18.1
$NdBr_3$	40	100	16.5	$DyCl_3$	100	100	17.5
NdI_3	30	100	16.8	$YbCl_3$	60	100	16.1

① 聚合条件：$[LnX_3]=3.01\times10^{-3}$mol/L，30℃，PO/Ln=20。

环氧化合物的种类和添加量对聚合反应有影响。稀土金属氯化物-环氧丙烷(PO)体系有很高的催化活性。NdI_3、$NdBr_3$ 体系活性大于 $NdCl_3$ 体系。催化效率随聚合温度提高而提高。$NdCl_3$-PO 体系在 30℃每摩尔钕可制备黏均分子量为 28 万的聚己内酯 440kg，在 60℃时可制备分子量为 42 万的聚己内酯 1000kg，见表 9-22。

表 9-22 氯化钕-环氧丙烷体系对 ε-CL 的聚合

项　　目	CL/Nd(摩尔比)$\times10^3$						
	1	3	4	5	3	9	10
温度/℃	30	30	30	30	60	60	60
聚合时间/min	75	210	350	600	30	240	720
转化率/%	100	100	100	81.1	100	100	67.6
$M_\eta\times10^{-4}$	6.2	22.2	28.9	34.0	21.7	42.1	24.3

重稀土金属氯化物可在甲苯中与环氧化合物反应形成均相催化剂溶液催化 ε-己内酯溶液聚合如表 9-23 所示[27b]。

表 9-23 重稀土金属氯化物-环氧化合物体系催化 ε-己内酯溶液聚合①

环氧化合物	$LnCl_3$	环氧化合物/Ln	转化率/%	$M_v\times10^{-4}$
PO	$GdCl_3$	10	100	9.08
PO	$DyCl_3$	10	100	10.2
PO	$YbCl_3$	10	100	6.13
PO	$DyCl_3$	20	100	8.3
PO	$DyCl_3$	30	100	5.3
EO	$DyCl_3$	10	100	7.0
ECH	$DyCl_3$	10	100	8.3

① 聚合条件：$[Ln]=3.5\times10^{-3}$mol/L，[CL]=5.0mol/L，60℃，1h，催化剂为 $LnCl_3$＋甲苯＋环氧化合物，20℃，陈化 1h。

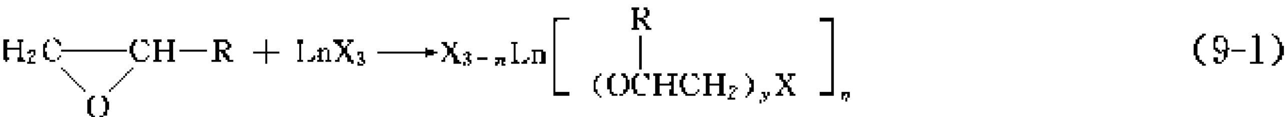
而轻稀土金属氯化物-环氧化合物体系都不能进行 CL 的溶液聚合，由于得不到催化剂溶液。发现轻稀土金属氯化物-环氧化合物可以溶于 γ-丁内酯（γ-BL）生成均相催化剂溶液，然后在甲苯中 60℃催化 ε-己内酯溶液聚合见表 9-24，制得分子量为 40 万的聚己内酯[214]。

表 9-24 稀土金属氯化物-环氧化合物体系催化 ε-己内酯溶液聚合①

$LnCl_3$	环氧化合物	转化率/%	$M_v\times10^{-4}$	$LnCl_3$	环氧化合物	转化率/%	$M_v\times10^{-4}$
La	PO	89	34.5	Gd	PO	100	38.8
Pr	PO	99	39.7	Nd	EO	100	36.7
Nd	PO	100	42.5	Nd	ECH	96	39.1
Sm	PO	100	42.5	Nd	AGE	92	36.2

① 催化剂为 $LnCl_3$-环氧化合物-γ-BL，$[LnCl_3]=0.10$mol/L，环氧化合物/Ln=5，25℃，5h。聚合条件：$[Ln]=8.6\times10^{-4}$mol/L，[CL]=4.7mol/L，60℃，1.5h，甲苯。

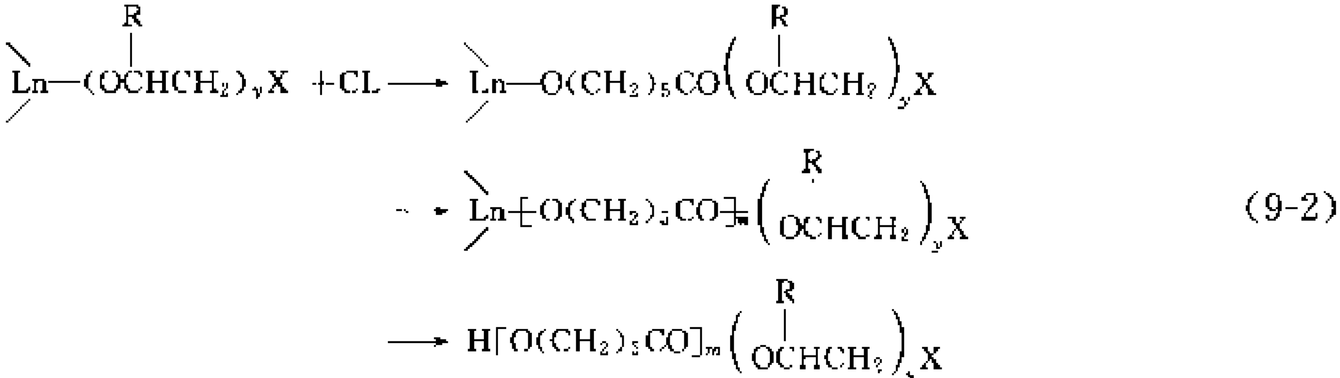
研究表明，稀土金属卤化物-环氧化合物体系的聚合机理为稀土金属卤化物与环氧化合物首先反应生成卤化稀土金属烷氧化合物[式(9-1)]。



(9-1)

$X=Cl, Br, I; R=H, CH_3, CH_2Cl, CH_2OCH_2CH=CH_2$ 等

然后按配位-插入机理使 ε-己内酯的酰氧键断裂而开环聚合[式(9-2)]。



(9-2)

活性聚合可以控制聚合物的结构和分子量等，成为高分子合成中重要和备受关注的课题。在稀土金属烷氧化物催化 CL 开环聚合反应显示一定活性聚合特征基础上，作者等进一步研究发现可以采用 $(EA)_2LnO^iPr$（结构见图 9-4）或异丙氧基钕-给电子体加合物实现 CL 的活性聚合[215,216]，见表 9-25。从而制备了 ε-己内酯与三亚甲基环碳酸酯（TMC）嵌段共聚物[P(CL-*b*-TMC)]以及 ε-己内酯与 D,L-丙交酯(D,L-LA)嵌段共聚物，见表 9-26。

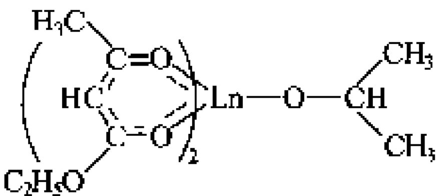


图 9-4 $(EA)_2LnO^iPr$ 的结构

表 9-25 异丙氧基钕-给电子化合物体系催化 ε-己内酯活性聚合①

给电子体	给电子体/Nd	CL/Nd	温度/℃	时间/h	转化率/%	$M_n\times10^{-4}$ 理论值	$M_n\times10^{-4}$ GPC	M_w/M_n
18-冠醚-6	1:1	300	25	0.5	60	0.66	0.70	1.02
		300	25	1.0	99	1.12	1.15	1.05
		300	25	3.0	100	1.12	1.14	1.10
		210	25	1.0	100	0.80	0.80	1.05
菲咯啉	1:1	300	25	0.5	100	1.12	1.17	1.10
		300	25	1.0	100	1.12	1.11	1.05
		456	25	1.0	100	1.73	1.77	1.04
联吡啶	2:1	680	25	0.5	70	1.81	1.80	1.08
		680	25	1.0	100	2.58	2.58	1.10

① 聚合条件：$[Nd(O^iPr)_3]=3.71\times10^{-3}mol/L$。

表 9-26 $(EA)_2LnO^iPr$ 催化 ε-己内酯和 TMC 及 D,L-LA 嵌段共聚合①

催化剂	共单体 A	共单体 B	第一段聚合 温度/℃	时间/h	转化率/%	$M_n\times10^{-4}$	M_w/M_n	第二段聚合 温度/℃	时间/h	转化率/%	$M_n\times10^{-4}$	M_w/M_n
$(EA)_2YO^iPr$	CL	TMC	20	0.5	100	2.2	1.08	50	12	95	4.5	1.25
	TMC	CL	50	12	95	2.1	1.25	50	5	100	4.5	1.35
	CL	LA	20	0.5	100	2.1	1.07	70	12	91	5.2	1.31
$(EA)_2NdO^iPr$	CL	TMC	20	0.5	100	2.1	1.09	50	8	90	4.4	1.45
	TMC	CL	50	10	92	2.0	1.49	50	2	100	4.3	1.45
	CL	LA	20	0.5	100	2.2	1.08	70	12	90	5.1	1.38

① 共聚合条件：$[(EA)_2LnO^iPr]=5.0\times10^{-3}mol/L$，A/Ln=200，B/Ln=200。

稀土金属氯化物-环氧化合物体系或稀土金属异丙氧化合物可以很少的催化剂用量、高收率地制备窄分子量分布的ε-己内酯和三亚甲基环碳酸酯(TMC)无规共聚物，见表 9-27[217]。

表 9-27 稀土金属催化剂催化 ε-己内酯和 TMC 无规共聚合①

LnX_3	催化剂②类型	总转化率/%	$[\eta]$/dl·g^{-1}	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
$LaCl_3$	a	98	1.34	8.21	1.19
$PrCl_3$	a	94	1.31	8.10	1.22
$NdCl_3$	a	98	1.29	8.01	1.20
$EuCl_3$	a	81	0.77	—	—
$EuCl_3$	b	87	1.02	7.65	1.24
$GdCl_3$	a	77	0.64	—	—
$GdCl_3$	b	85	0.93	7.39	1.30
$DyCl_3$	a	62	0.60	—	—
$DyCl_3$	b	72	0.89	7.27	1.28
$ErCl_3$	a	52	0.55	—	—
$ErCl_3$	b	66	0.76	—	
$YbCl_3$	a	29	0.19		—
$YbCl_3$	b	42	0.67	—	
$La(O^iPr)_3$	c	62	0.37	—	—
$Nd(O^iPr)_3$	c	56	0.28		—
$Gd(O^iPr)_3$	c	39	0.21	—	-
$Dy(O^iPr)_3$	c	10	0.11	—	—

① 聚合条件：TMC/CL=50/50，(TMC+CL)/Ln=5000(摩尔比)，80℃，3h。

② 催化剂：a 代表 $LnCl_3$-5PO-γ-BL；b 代表 $LnCl_3$-5PO-甲苯；c 代表 $Ln(O^iPr)_3$-甲苯溶液。

稀土金属氯化物-环氧丙烷体系也是制备 ε-己内酯与 D,L-丙交酯无规共聚物的高效催化剂，见表 9-28[218]。ε-己内酯和 D,L-丙交酯的竞聚率为：$r_{Cl}=0.37$，$r_{LA}=10.8$。

表 9-28 稀土金属氯化物-环氧丙烷体系催化 ε-己内酯和 D,L-丙交酯共聚合①

$LnCl_3$	PO/$LnCl_3$(摩尔比)	总转化率/%	$[\eta]$/dl·g^{-1}	$LnCl_3$	PO/$LnCl_3$(摩尔比)	总转化率/%	$[\eta]$/dl·g^{-1}
La	5	89	0.27	Yb	5	100	0.22
Pr	5	98	0.38	Y	5	92	0.24
Nd	5	98	0.38	Nd	1	68	0.22
Gd	5	100	0.33	Nd	10	100	0.28
Dy	5	100	0.26	Nd	20	100	0.21

① 共聚合条件：本体聚合，90℃，24h，CL/LA=1，(CL+LA)/$LnCl_3$=2000。

邓先模等报道了用稀土金属有机酸化合物使 ε-已内酯开环聚合的结果[219]。

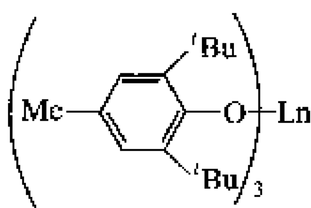


图 9-5 $Ln(OAr)_3$ 的结构

新近作者等发现三(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)稀土金属配合物 $[Ln(OAr)_3]$（结构见图 9-5）单组分能高效引发 ε-已内酯开环聚合[220,221]，见表 9-29。重均分子量 21 万、分子量分布 2.27 的聚己内酯可由 $La(OAr)_3$ 以单体/引发剂=3000（摩尔比）在甲苯中 30℃ 聚合 90min 制得。

发现三(4-叔丁基苯氧基)稀土金属配合物、三(2,6-二甲基苯氧基)稀土金属配合物和三(2,4,6-三甲基苯氧基)稀土金属配合物都是 ε-己内酯开环聚合的有效催化剂[222,223]。

表 9-29 单组分 $Ln(OAr)_3$ 催化 ε-己内酯在甲苯溶液中均聚合

$Ln(OAr)_3$	[Cl] /mol・L^{-1}	[CL]/[$Ln(OAr)_3$]	温度/℃	时间/min	转化率/%	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
$La(OAr)_3$	0.60	1200	30	90	90.6	65	1.87
$La(OAr)_3$	0.60	3000	30	90	81.1	215	2.27
$La(OAr)_3$	1.0	1000	20	60	95.1	—	—
$Nd(OAr)_3$	2.0	500	15	60	100	51	2.32
$Nd(OAr)_3$	1.0	500	30	15	93.8	—	—
$Y(OAr)_3$	1.0	750	40	15	98.6	92	2.52
$Y(OAr)_3$	1.0	500	15	30	89.0	—	—
$Dy(OAr)_3$	1.0	750	15	30	75.1	87	2.03
$Dy(OAr)_3$	1.0	500	15	30	83.0	-	--

9.7.3 环碳酸酯开环聚合

研究发现稀土金属卤化物单组分是三亚甲基环碳酸酯(TMC)本体聚合的优良催化剂，见表 9-30。无论是轻稀土金属氯化物还是重稀土金属氯化物、溴化钕或碘化钕都可以单体/催化剂摩尔比为 3000 的低用量使 TMC 在 80℃快速聚合，其催化活性远比 ε-己内酯的情况高（表 9-30）。探讨了其差别的原因，认为是由于这两个体系的聚合机理不同所致，稀土金属氯化物催化 TMC 开环聚合反应是按阳离子聚合机理进行[224]。

表 9-30 稀土金属卤化物催化 TMC 本体聚合[224]

LnX_3	TMC/Ln	温度/℃	时间/h	转化率/%	$M_\eta \times 10^{-4}$
$LaCl_3$	1000	30	24	0	0
	1000	50	24	50	0.71
	1000	60	24	100	1.62
	1000	80	2	100	2.18
	2000	80	2	97	2.08
	3000	80	2	98	2.19
	5000	80	2	12	0.24
	5000	80	12	96	1.17
$NdCl_3$	2000	80	1	93.6	2.09
	3000	80	2	90.8	2.13
$NdBr_3$	3000	80	2	94.5	1.94
NdI_3	3000	80	2	98	1.92
$SmCl_3$	3000	80	2	94.2	1.85
$GdCl_3$	3000	80	2	87	1.78
$DyCl_3$	300	80	1	98	2.22
	1000	80	5	88	1.06
	3000	80	2	20	0.57

稀土金属氯化物单组分也可以使三亚甲基环碳酸酯与 D,L-丙交酯开环共聚合，见表 9-31[225]。可见不同稀土金属氯化物有如下活性次序：$LaCl_3>YCl_3$，$PrCl_3>NdCl_3\gg DyCl_3$。研究了聚合温度和时间对共聚合反应的影响，测得它们的竞聚率为：$r_{TMC}=0.19$，$r_{LA}=15.4$。

表 9-31 不同稀土金属氯化物对 TMC-LA 共聚合①

催化剂	YCl_3	$LaCl_3$	$PrCl_3$	$NdCl_3$	$DyCl_3$
转化率/%	70	84	69	52	2

① 聚合条件：80℃，[M]/[C]=500，TMC/D,L-LA=50/50(摩尔比)，10h。

第一次发现杯[8]芳烃钕氯化物{C[8]NdCl}单组分是 TMC 开环聚合的优良催化剂[226]，其适宜的聚合条件为：TMC/催化剂=2000（摩尔比），80℃，本体聚合 5h，可以得到收率

70%、黏均分子量为6万的聚三亚甲基环碳酸酯。初步认为这个反应也是按阳离子聚合机理进行。

三(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)镧[La(OAr)$_3$]单组分也是TMC开环聚合的优良催化剂[221,227]。在甲苯中单体/催化剂=1000（摩尔比），15℃聚合30min，可以得到收率94%、重均分子量1.6万，分子量分布2.45的聚合物(PTMC)。

研究发现三(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)稀土金属配合物（简称芳氧基稀土金属配合物）单组分能高效催化2,2-二甲基三亚甲基环碳酸酯(DTC)开环均聚合、它与TMC无规共聚合及它与CL无规共聚合[220,221,227~229]。芳氧基稀土金属催化剂制备简便，价格低廉，性质稳定，易于贮存，毒性低。表9-32列示了不同稀土金属配合物对DTC均聚合的结果。La(OAr)$_3$的催化效率达到492kg/(mol·h)。

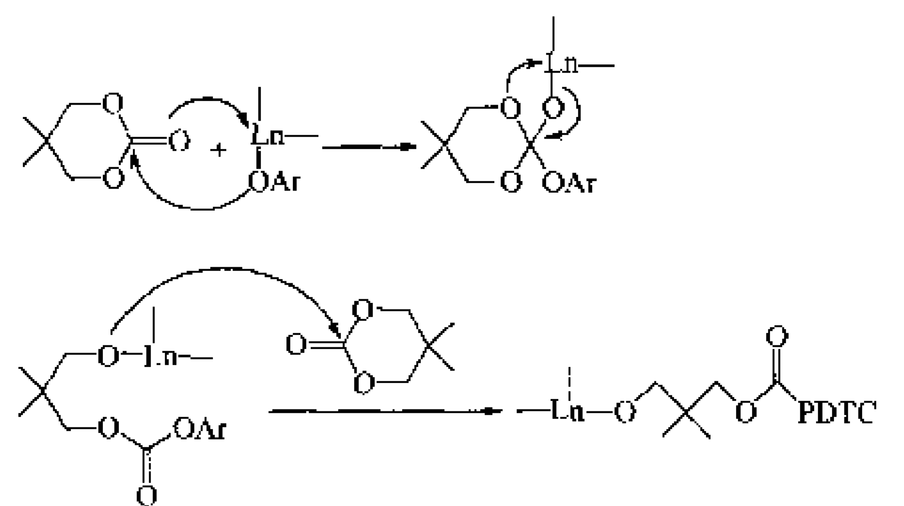
表 9-32　芳氧基稀土金属催化DTC聚合①

Ln(OAr)$_3$	[DTC]/[Ln(OAr)$_3$]	时间/min	转化率/%	$M_{LS}\times10^{-4}$	$M_w\times10^{-4}$	M_w/M_n
La(OAr)$_3$	1000	15	94.6	12.3	11.6	2.71
Nd(OAr)$_3$	150	5	97.0	11.4	11.6	2.28
Y(OAr)$_3$	50	10	94.6	5.8		—
Dy(OAr)$_3$	50	15	90.2	4.3	—	—
La(OAr)$_3$	1000	60	97.9	24.7	17.1	2.79
Nd(OAr)$_3$	150	60	91.3	12.4	12.4	2.68
Y(OAr)$_3$	50	60	93.4	5.1		—
Dy(OAr)$_3$	50	60	89.3	3.9	—	—
Er(OAr)$_3$②	100	180	<5	—	—	

① 聚合条件：[DTC]=0.50mol/L，15℃，甲苯溶剂。

② Er(OAr)$_3$引发剂：[DTC]=1.50mol/L，50℃，甲苯溶剂。

不同稀土金属配合物活性的差异似乎与芳氧基稀土金属配合物中心金属原子半径有关，即稀土元素原子半径大，则周围配体中三个酚原子间空隙也大，DTC单体挤入与稀土元素配合容易，引发DTC聚合活性就大。考察了聚合温度和时间对聚合的影响，测定了聚合物的DSC。聚合机理研究表明其按"配位插入阴离子机理"进行聚合（图式9-3），即DTC单体首先和引发剂的稀土元素原子配位，羰基双键被加成，然后酰氧键断裂开环，插入到Ln-O键中增长[227,229]。



图式9-3　芳氧基稀土金属催化DTC聚合的配位插入机理

表9-33列示芳氧基镧配合物La(OAr)$_3$引发DTC和TMC的无规共聚合[221,227]。TMC和DTC单体结构非常相近，共聚物GPC谱图只有一个单峰，表明聚合体系中只有一种增长

活性中心。^{1}H NMR 和 DSC 表征证明产物确实是共聚物而不是均聚物的共混物。

表 9-33 芳氧基镧配合物催化 DTC 和 TMC 无规共聚合①

M_1	M_2	$[M_1]+[M_2]$/mol·L^{-1}	$M_1:M_2$(单体)	$M_1:M_2$(聚合物)	总转化率/%	$M_w\times10^{-4}$	M_w/M_n
DTC	—	0.50	—	—	96.5	13.6	2.95
—	TMC	0.50	—	—	94.5	1.6	2.45
DTC	TMC	0.83	42∶58	46∶54	90.3	3.0	2.40

① 聚合条件：$([M_1]+[M_2])/[La(OAr)_3]=1000$，15℃，30min，甲苯溶剂。

表 9-34 列示 $Ln(OAr)_3$ 引发的 DTC 与 CL 无规共聚合结果[220,227]，研究了 $Y(OAr)_3$ 体系中单体浓度、聚合温度和聚合时间对 DTC 与 CL 共聚合反应的影响，见表 9-35[220]。测得它们的竞聚率为：$r_{CL}=0.2$，$r_{DTC}=13.4$。可见在 0～40℃范围内聚合温度对转化率影响不大。

表 9-34 芳氧基稀土金属催化 DTC 与 CL 共聚合①

$Ln(OAr)_3$	$[DTC+CL]/[Ln(OAr)_3]$	温度/℃	时间/min	转化率/%	$M_w\times10^{-4}$	M_w/M_n
$La(OAr)_3$	1000	20	35	99.2	4.7	1.62
$La(OAr)_3$	800	15	30	95.9	5.1	1.60
$Nd(OAr)_3$	200	20	30	98.3	7.9	1.90
$Y(OAr)_3$	200	20	30	68.8	—	—
$Y(OAr)_3$	100	20	15	89.9	4.2	1.49
$Dy(OAr)_3$	100	15	60	63.5	2.2	1.25

① 聚合条件：DTC/CL=50/50（摩尔比），[DTC+CL]=1.0mol/L，甲苯溶剂。

表 9-35 芳氧基钇催化 DTC 与 CL 共聚合①

[DTC+CL]/mol·L^{-1}	温度/℃	时间/min	转化率/%	[DTC+CL]/mol·L^{-1}	温度/℃	时间/min	转化率/%
1.0	0	15	90.7	1.0	60	15	85.6
1.0	10	15	89.4	0.14	20	30	74.3
1.0	20	15	89.9	0.30	20	30	87.7
1.0	30	15	88.7	0.50	20	30	90.4
1.0	40	15	88.4	0.70	20	30	89.7
1.0	50	15	69.8	1.0	20	30	95.0

① 聚合条件：DTC/CL=50/50（摩尔比），$[DTC+CL]/[Y(OAr)_3]=100$，甲苯溶剂。

共聚产物用 GPC、^{1}H NMR 和 DSC 进行了表征，证明确实生成了共聚物。还用 DSC 测定了不同 DTC 与 CL 比例共聚物的热性能。

为了更仔细地了解 DTC 和 CL 开环共聚合生成高分子链的链结构，开展了共聚合多分散体系 Monte Carlo 仿真算法的研究[230]。在凝胶色谱(GPC)测试高聚物分子量和分子量分布的实验基础上，建立了一个共聚合多分散体系的 Monte Carlo 计算机仿真算法，模拟共聚合过程中每个单体链节的形成，记录每条长度不等的高分子链的链节结构和微观序列分布。应用于 2,2-二甲基三亚甲基环碳酸酯和 ε-己内酯开环共聚合的高分子链链节结构研究中，模拟结果较好地重现了实验数据，并且深入地显示了共单体链节的微观分布。本方法还提供了三元组分布、均聚链链节长度等难于从实验测定的微观信息。本算法为研究复杂机理的多链共聚合体系提出了仿真框架。

杯芳烃是一类新发展的多羟基大环配体，已在主客体化学、配位化学、分析化学等各方面获得应用。用异丙氧基稀土金属配合物和对叔丁基杯芳烃反应，首次在室温下反应合成了不含卤素、不含异丙氧基配体的对叔丁基杯[n]芳烃稀土金属化合物（$n=4$，6，8；稀土金

属＝Nd，Y)。结构表征发现对叔丁基杯芳烃中都包含有溶剂甲苯分子，各种对叔丁基杯芳烃{C[n](OH)$_n$}分别与稀土金属（Ln）形成{C[4](OH)O_3·$CH_3C_6H_5$}Ln、{C[6]$(OH)_2O_4$·$CH_3C_6H_5$}$_3$$Ln_4$和{C[8]$(OH)_2O_6$·$CH_3C_6H_5$}$Ln_2$型配合物。首次研究了对叔丁基杯芳烃稀土金属配合物引发DTC开环聚合，发现各种对叔丁基杯芳烃稀土金属配合物都能单组分引发DTC溶液聚合，得到相应的聚合产物。对叔丁基杯[4]芳烃钕配合物在80℃引发DTC聚合6h可达到69.1%的产率，聚合物分子量为5700、分子量分布为1.11。GPC、NMR、DSC等方法表征了聚合物结构，聚合物不含聚醚链节，没有稀土金属或对叔丁基杯芳烃等引发剂残片。研究DTC聚合机理发现，聚合能在甲苯、三氯甲烷等弱极性溶剂中进行，但不能在强极性的硝基苯溶液中进行；聚合时不发生脱除CO_2的副反应；单体通过酰氧键断裂开环；对叔丁基杯[6]芳烃钇配合物引发DTC聚合活性链结构的核磁分析进一步证明了该聚合体系属于配位插入机理[227,231]。

9.8 稀土金属催化烯烃和极性单体聚合

9.8.1 烯烃聚合

烯烃的低聚反应具有重要的工业意义。迄今，基于镍、钛、锆等过渡金属化合物的催化剂对烯烃均相低聚反应已有相当多的研究。稀土金属配合催化烯烃低聚的研究很少。周科衍等发现[232]：$Pr(acac)_3$·H_2O-$Et_3Al_2Cl_3$-PPh_3体系在Al/Pr＝30～50、P/Pr＝3～6、60～80℃条件下对丙烯二聚有较高活性，二聚转化率为50%～60%，二聚物组成分布为甲基戊烯占64%～66%，线性烯烃为24.1%～26.4%，二聚选择性为77%～93.3%。各稀土金属乙酰基丙酮化物体系的活性次序为Ce～Pr＞La＞Nd＞Sm。作者等研究了三氯化镱（$YbCl_3$）分别和$AlEt_3$、$AlEt_2Cl$及$AlEtCl_2$组成的催化体系催化烯烃低聚反应[37]。三氯化镱-三乙基铝体系能使乙烯低聚与聚合，但活性较低。$YbCl_3$-$AlEt_2Cl$体系能有效地催化乙烯低聚，得到C_4～C_8烯烃含量99%且线性率高的产物。$YbCl_3$-$AlEtCl_2$体系活性最高，在80℃和Al/Yb＝40反应条件下可达到3400mol/(mol·h)。此催化体系还能催化低聚丙烯、1-丁烯和1-己烯。发现乙烯可以在$YbCl_3$-^{n}BuLi和$(Cp_2YbCl)_2$-RLi（R＝Me、^{t}Bu、^{n}Bu、CH_2SiMe_3）体系中聚合[233]。首次发现乙烯在稀土金属配合体系$LnCl_3$-$AlEtCl_2$中于CO存在下环低聚生成烷基环丙烷、烷基环戊烷和烷基环己烷的环低聚反应，产物的组成随Al/Ln比改变而变化[37,233]。

1-辛烯可以用LnL_3-AlR_3体系在CCl_4、氯苯、庚烷或甲苯等溶剂中低聚获得75%左右收率、M_n为1000左右的低聚物。1-辛烯在$Nd(acac)_3$-CCl_4体系50℃条件下的聚合速率与单体浓度和催化剂浓度都呈一级关系，表观活化能为74.5kJ/mol[38]。1-辛烯低聚物含有末端双键，可以在酸性溶液中用$KMnO_4$直接氧化转化成羰基进一步反应[234]。1-辛烯与苯乙烯可以在$Ln(naph)_3$-$AlEt_3$-CCl_4体系中50℃共聚合[235]。各稀土金属环烷酸体系的活性顺序为：Dy、Y、Yb＞Ho＞Sm、Gd、Nd＞Pr＞Ce＞La＞Tm。

新近作者等采用异丙氧基稀土金属与杯芳烃在甲苯中进行醇-酚交换反应制备了11种杯芳烃稀土金属配合物：杯[4]芳烃钇、镧、钕、钐、镝配合物（C[4]Y、C[4]La、C[4]Nd、C[4]Sm、C[4]Dy)；杯[6]芳烃钇、镧、钕、钐、镝配合物（C[6]Y、C[6]La、C[6]Nd、C[6]Sm、C[6]Dy）及杯[8]芳烃钕配合物（C[8]Nd)。首次发现它们与Al^iBu_3或Al^iBu_2H或$Al(C_2H_5)_3$组合成的均相催化剂是乙烯聚合的有效催化剂[236]，结果列示于

表 9-36。

表 9-36 乙烯在稀土金属杯芳烃配合物-Al^iBu_3 体系中的聚合①

配合物	PE 收率/g	催化活性②/kg·mol⁻¹·h⁻¹	$M_v\times10^{-4}$	熔点/℃
C[4]Y	0.009	0.4	—	—
C[4]La	0.006	0.3	—	—
C[4]Nd	0.715	28.6	14.7	128.3
C[4]Sm	0.095	3.8	—	—
C[4]Dy	0.298	11.9	14.0	128.9
C[6]Y	0.131	5.2	157.4	137.5
C[6]La	0.166	6.6	71.6	131.9
C[6]Nd	0.987	39.5	93.1	135.5
C[6]Sm	0.095	3.8	95.6	134.7
C[6]Dy	0.518	20.7	142.7	136.3
C[8]Nd_2	0.221	8.8	97.3	132.8

① 聚合条件：[Ln]=1.0×10⁻³mol/L，Al/Ln=15，80℃，0.5h，乙烯压力=1.2MPa，50ml 甲苯。

② 催化活性以每小时每摩尔钕催化生成的聚乙烯的质量(kg)来表示。

可见杯[6]芳烃钕配合物体系的活性和所制备聚乙烯的分子量最高，在[Ln]=1.0×10⁻³ mol/L、Al/Ln=15、80℃、乙烯压力=1.2MPa、0.5h 条件下可以以 39.5kg/(mol·h)效率合成分子量高达 93 万的聚乙烯。

9.8.2 苯乙烯聚合

苯乙烯也可以用 Nd(naph)$_3$-Al^iBu_3-CCl_4 配合催化体系于己烷中 60℃聚合得到分子量为 8000 的聚苯乙烯[237]。乙烯-乙烯醇共聚物(EVA)和苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)负载钕化合物(EVA·Nd 和 SMA·Nd)与 Al^iBu_3 和 CCl_4 组成的体系对苯乙烯聚合的催化活性有较大的提高，但聚苯乙烯的分子量仍不够大[238,239]。

大多数稀土金属配合催化剂是以烷基铝为助催化剂的。新近研究以烷基镁为助催化剂的稀土金属配合催化体系，发现二正丁基镁和膦酸酯钕和六甲基磷酰胺(HMPA)组成的催化剂对苯乙烯聚合的催化活性非常高，在下述条件下达到 3530g/g：[Nd]=6×10⁻⁴～8×10⁻⁴ mol/L，[St]=3mol/L，Mg/Nd=11，HMPA/Mg=1～1.5，甲苯，50℃，4h。聚苯乙烯的黏均分子量为 50 万～70 万，分子量分布 (M_w/M_n) <2。从 GPC 图谱推断催化体系含有一个活性中心[240]。苯乙烯在 Nd(P_{204})$_3$-Mg^nBu_2-HMPA 体系中本体聚合时，催化活性更高，达到 14730g/g，并且聚苯乙烯的分子量也更高，达到 120 万。研究了烷基镁助催化剂中 Al(C_2H_5)$_3$ 含量、Mg/Nd 摩尔比、St/Nd 摩尔比和聚合温度等影响，所得聚苯乙烯为无规结构[241]。

以杯[4]芳烃钕氯化物代替 Nd(P_{204})$_3$，与烷基镁、HMPA 组成的体系也可以使苯乙烯有效聚合[242]。发现 1,3-二甲基醚化杯[4]芳烃钇-Mg(^{n}Bu)$_2$-HMPA 体系对苯乙烯聚合有很高的催化活性[7×10⁶g/(mol·h)]，可以制得分子量为 50 万的聚苯乙烯[243]。最近进一步研究了苯乙烯在杯[4,6,8]芳烃钕-Mg^nBu_2-HMPA 体系中本体聚合和溶液聚合的特征[244]。表 9-37 列示该体系本体聚合的结果。表 9-38 列示溶液聚合时 Mg/Nd 摩尔比对聚合的影响。

表 9-37 不同杯 [n] 芳烃钕配合物催化苯乙烯聚合活性①

杯[n]芳烃钕配合物	C[6]Nd	C[4]Nd	C[8]Nd
聚合时间/min	65	65	190
转化率/%	94	44	2
催化活性/kg·mol⁻¹·h⁻¹	910	423	20

① 聚合条件：St/Nd=1.0×10⁴，Mg/Nd=20.0，HMPA/Mg=1.0，50℃，陈化时间 2.5h。

表 9-38 Mg/Nd 摩尔比对苯乙烯聚合影响①

项 目	Mg/Nd				
	8	14	17	20	30
转化率/%	17	35	71	97	99
$M_w\times10^{-4}$	—	—	116	150	98
M_w/M_n		—	1.59	1.68	1.81

① 聚合条件：杯[6]芳烃钕，[Nd]=1×10^{-3}mol/L，[St]=4.0mol/L，HMPA/Mg=1.0，50℃，陈化时间 2.5h，聚合时间 30min，甲苯溶剂。

杯[6]芳烃钕体系在甲苯溶液中的动力学研究表明聚合反应对单体浓度和主催化剂浓度都呈一级关系，聚合反应的表观活化能为 41.7kJ/mol。同时首次采用 Monte Carlo 模拟方法全程模拟高黏物系 $Nd(P_{204})_3$-Mg^nBu_2-HMPA 体系苯乙烯本体聚合反应的动力学，验证了所提出的聚合反应机理包含下列基元反应：快引发、慢增长、极少终止、β-H 消除转移、向单体转移和向烷基镁转移。还发现聚合度低的大分子也可以被引发增长。Monte Carlo 模拟还获得了用其他方法难以获得的一组动力学参数[245]。

稀土金属配合催化剂 LnL_3-Al^iBu_3-CCl_4 体系可以使苯乙烯和丙烯腈共聚合制备具有195~230℃高软化点富于交替结构的聚（苯乙烯-*co*-丙烯腈）[33]。各稀土金属膦酸酯体系 $Ln(P_{204})_3$ 催化活性次序为：Yb >Er>Tb~Tm>Ho>Ce>Lu~Sm~La>Pr>Nd。各钕化物体系的活性次序为：$Nd(naph)_3>Nd(P_{204})_3\sim Nd(P_{507})_3>Nd(acac)_3\cdot 3H_2O$。

稀土金属配合催化剂 NdL_3-Al^iBu_3 也可以在苯中使马来酸酐（MAn）双键打开与苯乙烯共聚获得富于交替结构、数均分子量达 65 万的白色粉末状共聚物[34]。共聚合的合适条件为：[Nd]=5×10^{-3}mol/L，[M]=1.6mol/L(St/MAn=1)，Al/Nd=5，50℃，3h，转化率在 50%以上。添加 CCl_4(CCl_4/Al=2) 可使转化率提高到 66%。

发现 $Nd(naph)_3$-$Al(C_2H_5)_3$ 体系可以使苯乙烯和 *N*-苯基马来酰亚胺在甲苯中 50℃下共聚合制得类交替结构共聚物[246]。

9.8.3 *N*-苯基马来酰亚胺、丙烯腈和 4-乙烯基吡啶聚合

研究发现稀土金属配合催化体系 $Nd(acac)_3\cdot 3H_2O$-Mg^nBu_2-HMPA(摩尔比为 1：7：14 时）可以使 *N*-苯基马来酰亚胺聚合制备分子量 9 万、热稳定性优良的聚 *N*-苯基马来酰亚胺[247]。

发现 $Nd(P_{204})_3$-Mg^nBu_2-TMEDA(*N*,*N*,*N'*,*N'*-四亚甲基乙二胺）(摩尔比为 1：6：6 时）在甲苯或二氧杂环己烷中 0℃聚合 4h，可以获得转化率约 60%、分子量为 20 万左右的无规聚丙烯腈[248]。发现单组分三(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基) 钇[$Y(OAr)_3$]是丙烯腈聚合的有效催化剂，见表 9-39。可以制得分子量 4 万的无规聚丙烯腈[249]。发现 SmI_2-HMPA 体系也可以使丙烯腈聚合[250]。

表 9-39 单体浓度和催化剂浓度对丙烯腈聚合的影响①

[AN]/mol·L^{-1}	[AN]/[Y](摩尔比)	转化率/%	$M_w\times10^{-3}$	[AN]/mol·L^{-1}	[AN]/[Y](摩尔比)	转化率/%	$M_w\times10^{-3}$
3	200	98.9	40.7	6	200	64.2	39.5
	400	53.4	41.2		400	34.2	42.7

① 聚合条件：Y=$Y(OAr)_3$，正己烷：四氢呋喃=3：1（体积比），50℃，3h。

发现稀土金属膦酸酯盐与三异丁基铝组成的体系可以在 CH_2Cl_2 中使 4-乙烯基吡啶聚合，制得分子量高的聚 4-乙烯基吡啶。研究了不同稀土元素、配体、烷基铝和溶剂等的

影响[251]。

9.8.4 马来酸酐-环氧烷烃开环共聚

马来酸酐和环氧化合物开环共聚可以获得主链上含有C═C双键的不饱和聚酯，因而具有广泛的用途如用于制玻璃钢、涂料等。不饱和聚酯通常采用缩聚法合成，这种方法需要严格控制单体投料比和反应条件。已报道的几种马来酸酐和环氧烷烃开环共聚合催化剂难以同时获得高产率、高分子量和高交替度共聚物。

作者等首次将稀土金属配合催化剂用来使马来酸酐(MAn)与环氧丙烷(PO)或环氧氯丙烷(ECH)共聚合获得成功[31,32,252~254]。试验表明稀土金属配合催化剂 $Nd(P_{204})_3$-Al^iBu_3 是MAn和PO共聚合的优良催化剂，可制得高转化率高交替度共聚物。共聚物的数均分子量和分子量分布分别为2000～3000和1.3～1.7。仔细研究了马来酸酐和环氧丙烷在 $Nd(naph)_3$-Al^iBu_3 体系中共聚合时，Al/Nd摩尔比、催化剂浓度、溶剂种类和聚合温度的影响以及共聚合动力学。共聚合反应速率与单体和催化剂浓度均呈一级关系，反应表观活化能为113kJ/mol。

马来酸酐和环氧氯丙烷(ECH)共聚所得的聚酯含有功能团($—CH_2Cl$)，又可以通过醚化、酯化和磺化等改变其性能。稀土金属催化剂对MAn与ECH共聚合的活性比MAn-PO的大，且反应时间短。反应机理研究表明引发阶段催化剂与马来酸酐生成了配合物，开环共聚以配位-插入伴着链转移的机理进行。

研究马来酸酐与环氧氯丙烷在 $Nd(acac)_3$-Al^iBu_3 体系中的共聚反应动力学，表明共聚反应速率对单体浓度呈一级关系，但对催化剂浓度呈1/2级关系，共聚合反应表观活化能为104kJ/mol[255]。

也研究了马来酸酐和环氧氯丙烷在 $Y(P_{507})_3$-Al^iBu_3 体系中的共聚合，结果见表9-40[31]。

表 9-40 MAn-ECH 开环共聚合①

溶 剂	介电常数	转化率/%	$[\eta]\times10^2$/dl·g^{-1}	溶 剂	介电常数	转化率/%	$[\eta]\times10^2$/dl·g^{-1}
甲苯	2.36	90	6.03	2-丁酮	约18	44	5.00
苯	2.27	85	5.88	1,4-二氧六环	2.21	64	5.94
环己烷	2.02	89	5.02	二氯甲烷	9.14	78	3.97

① 聚合条件：[MAn]=[ECH]=1mol/L，[Y]=0.01mol/L，Al/Y=8，75℃，3h。

9.8.5 丙烯酸酯类聚合

20世纪60年代以来，Ziegler-Natta型催化剂开始应用于极性单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合，这些催化剂基于Ti、V、Cr、Co和Mn等过渡金属。作者等发现稀土金属配合催化剂 $Nd(P_{204})_3$-Al^iBu_3-CCl_4 可以在加氢汽油中催化甲基丙烯酸甲酯聚合。三元体系的催化活性比 $Nd(P_{204})_3$-Al^iBu_3 二元体系的高得多[256,257]。当Al/Nd=7，CCl_4/Nd=4(摩尔比)时三元催化体系的活性最大。聚甲基丙烯酸甲酯的间同立构含量为75%左右，催化剂摩尔比对聚合物的立体规整性无明显影响。

又发现添加少量BuLi于 $Y(acac)_3$-Al^iBu_3 体系中即 $Y(acac)_3$-Al^iBu_3-BuLi体系可以在−25～10℃低温下以相当高的活性催化聚合甲基丙烯酸甲酯，获得分子量为30万，间同立构含量为63%的PMMA。合适的Al/Y比为13～14，Li/Y为3～4[258]。

后来又发现 $Nd(naph)_3$-BuLi二元催化剂可以在−22℃低温下使甲基丙烯酸甲酯聚合制得黏均分子量高达200万、全同立构含量为62%的聚甲基丙烯酸甲酯[259]。

最近发现稀土金属体系 $Ln(P_{204})_3$-Mg^nBu_2-TMEDA 可以在甲苯中于 0℃或－18℃下制备分子量高达一百多万的聚甲基丙烯酸甲酯[260]。又研究了甲基丙烯酸甲酯在二氧化硅或多孔硅(MCM-4)负载$[C_5Me_5]_2SmMe(THF)$体系中的聚合，可制备高分子量、高间规度聚甲基丙烯酸甲酯[261,262]。

Ziegler-Natta 型催化剂应用于甲基丙烯酸丁酯聚合的报道甚少。表 9-41 为甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯(BMA)在 $Nd(P_{507})_3$-Al^iBu_3 体系中的聚合情况，可见介质对聚合反应速率影响很大。在石油醚溶剂中，聚合反应速率与单体（MMA，BMA）和钕盐浓度分别呈一级关系。MMA 和 BMA 聚合反应的表观活化能分别为 33kJ/mol 和 24kJ/mol。聚合反应属配位自由基机理[35]。

表 9-41　溶剂对 MMA 和 BMA 聚合的影响①

项　目	溶　剂							单体
	己烷	加氢汽油	石油醚	甲苯	苯	THF	$CHCl_3$	
收率/%	90	36	85	32	35	39	21	MMA
$M_v\times10^{-5}$	4.0	4.2	4.3	2.5	2.3	2.4	1.8	MMA
间规含量/%	74.0	73.8	74.1	70.2	72.0	70.2	68.0	MMA
收率/%	94	90	92	91	86	61	57	BMA
$M_v\times10^{-5}$	4.2	4.9	4.8	3.1	2.9	1.7	1.5	BMA

① 聚合条件：$13Al^iBu_3/Nd(P_{507})_3$，$[Nd]=1.0\times10^{-2}$mol/L，[MMA]=[BMA]=2.8mol/L，60℃，10h。

丙烯酸乙酯(EA)和丙烯酸正丁酯(BA)用 $Nd(naph)_3$-Al^iBu_3 为催化剂在各溶剂中的聚合情况见表 9-42[254]。测得这两个聚合反应与 EA 和 BA 的浓度皆成一级关系，与催化剂浓度呈 1/2 级关系。EA 和 BA 聚合反应的表观活化能分别为 17.8kJ/mol 和 33.3kJ/mol[263]。

表 9-42　溶剂对 EA、BA 聚合的影响①

溶剂		氯苯	苯	石油醚	乙二醇二乙酸酯	THF
转化率/%	EA	88	74	43	23	69
	BA	89	88	68	44	61
$[\eta]$/dl·g^{-1}	EA	1.15	0.54	0.55	0.45	0.35
	BA	0.87	0.42	0.48	0.47	0.35

① 聚合条件：Al/Nd=5（摩尔比），[M]=2.0mol/L，$[Nd]=6.0\times10^{-3}$mol/L，70℃，9h。

聚丙烯酸十八酯是有效的原油降凝剂。环烷酸钕和三异丁基铝组成的配合催化剂可以95%转化率制备高分子量聚丙烯酸十八酯。此聚合反应速率与单体浓度和环烷酸钕浓度分别呈一级和 1/2 级关系。聚合反应表观活化能为 36.6kJ/mol，聚合反应属配位自由基机理[264]。

9.9　稀土金属有机化合物催化乙烯和烯烃聚合

乙烯、烯烃聚合用的 Kaminsky 催化剂除了活性高，也便于研究阐释聚合反应机理。经过 Jordan[265]和 Marks[266]等研究明确 Kaminsky 催化剂的活性种是 Cp_2MR^+ 型阳离子配合物（M 为Ⅳ族 Ti、Zr、Hf 等金属，Cp 为 C_5H_5 环戊二烯基）。具有烷基的有机稀土金属配合物（Cp_2LnR）与Ⅳ族茂金属系即 Kaminsky 催化剂的活性种 Cp_2MR^+ 具有相同的电子结构，同样单独就能催化聚合乙烯，成为新的乙烯、烯烃聚合催化剂而引人注意。

Ballard 等首先于 1978 年将茂稀土金属烷基配合物$[(C_5H_4R')_2LnR]_2$（Ln＝Y，Er；

R=Me，ⁿBu，$AlMe_4$；R′=H，Me，Et，$SiMe_3$）用于乙烯聚合，于70～100℃聚合，活性中等（5～82g/(mmol·h·atm)，1atm=101.325kPa），可制得 $M_n=1.5\times10^3\sim1.4\times10^4$、$M_w/M_n=1.5\sim2.7$ 的聚乙烯[267]。Waston 研究了（C_5Me_5 或 Cp^*）$_2LnCH_3$·L（Ln=Lu 和 Yb；L=Et_2O，THF，$AlMe_3$）和二价的 $Cp_2^*Ln\cdot Et_2O$（Ln=Eu，Sm，Yb）稀土金属有机配合物对乙烯的聚合反应以及阐明了 $Cp_2^*LuCH_3\cdot Et_2O$ 催化丙烯聚合的机理[268]。

Marks 等发现（Cp_2^*LnH）$_2$（Ln=La，Nd，Lu）是乙烯聚合的高活性催化剂，见表 9-43[269]，可见催化活性顺序为 La >Nd >Lu，即稀土金属离子半径愈大，活性愈高，可能是由于随着离子半径的增大，配体配位不饱和性提高所致。这些配合物对丙烯聚合只能得到低聚物。他们还合成了$[Me_2Si(C_5Me_4)_2LnH]_2$（Ln =Nd，Lu）配合物，研究了他们对烯烃的聚合活性[270]。

表 9-43 （Cp_2^*LnH）$_2$ 促进的乙烯聚合①

（Cp_2^*·LnH）$_2$	浓度/μmol·L⁻¹	时间/s	催化效率②/g·mmol⁻¹·min⁻¹·atm⁻¹	$M_n\times10^{-3}$	M_w/M_n	链/Ln
Ln=La	26	5	2440	428	1.97	0.43
	27	10	1160	227	6.42	0.85
	13	5	3040	676	2.03	0.37
Ln=Nd	22	10	1080	—	—	—
	22	5	2280	590	1.81	0.32
	60	10	640	233	4.46	0.46
Ln=Lu	25	45	162	250	1.50	0.49
	13	60	157	361	1.68	0.44
	140	20	167	96	1.37	0.58

① 聚合条件：环己烷溶剂，25℃。

② 1atm=101.325kPa。

Bercaw 等仔细探讨了 Cp_2^*ScR（R=CH_3，CH_2CH_3，$CH_2CH_2CH_3$）等对乙烯低聚的反应并测定了它们的反应速度常数[271]。又首次报道用 C_2 对称配合物：*rac*-$Me_2Si(2\text{-}SiMe_3\text{-}4\text{-}CMe_3C_5H_2)_2YR$ 合成全同立构规整度（mmmm）为97%，M_n 为4200，熔点为157℃的全同立构聚丙烯[272]。它也可催化 1-丁烯和 1-己烯聚合。

Evans 等首先合成了 $Cp_2^*Sm(THF)_2$ 二价钐配合物，并发现它有催化乙烯聚合的活性等许多有趣的反应性[273]。安田源(Yasuda)等合成了双环戊二烯基钐(Ⅱ)配合物，见图 9-6。

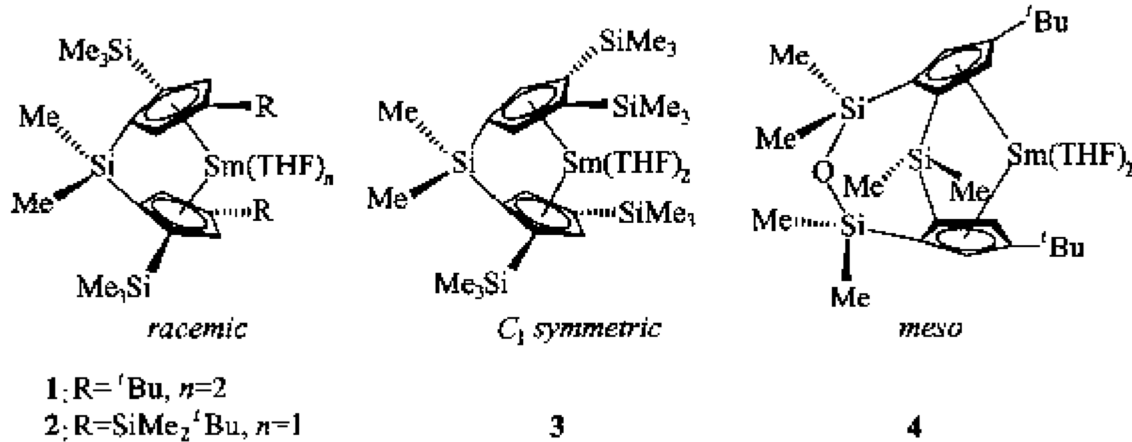


图 9-6 双环戊二烯基钐(Ⅱ)配合物

meso 型配合物 **4** 对乙烯聚合的活性最高（470g/(mmol·h·atm)，$M_n=4.7\times10^4$，$M_w/M_n=3.49$），C_1 对称配合物 **3** 可制备分子量最高的聚乙烯（14g/mmol·h·atm)，$M_n=1.45\times10^6$，$M_w/M_n=1.60$），*racemic* 配合物 **1** 的活性和制得的聚乙烯分子量居中

(138g/(mmol·h·atm)，M_n= 3.56×10^5，M_w/M_n=1.60)[274]。Racemic 配合物(**1**，**2**)对1-戊烯和1-己烯聚合虽然有活性，但活性极低。Yasuda 等制备的钇配合物 **5**，可以使 1-戊烯和 1-己烯在 0℃聚合，得到高收率（77%～99%）、M_n=(1～5)×10^4，M_w/M_n=1.50～2.46、高等规度（mmmm>95%）的聚合物[275]（图 9-7）。

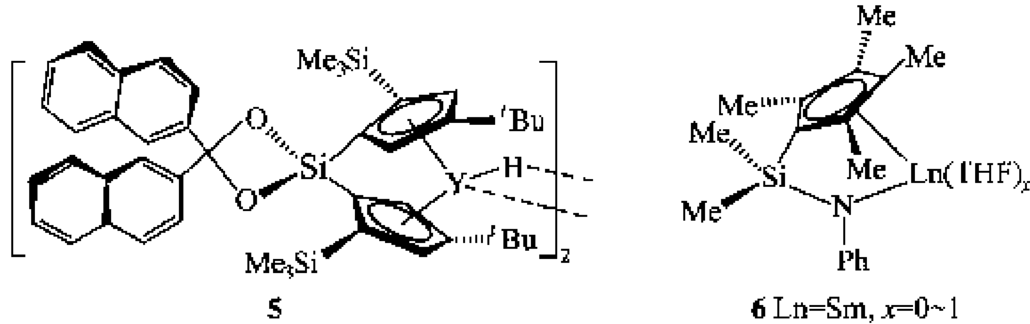


图 9-7　配合物 **5** 和配合物 **6** 的结构

最近 Hou(侯)等报道含一个环戊二烯基—个氨基钐(Ⅱ)配合物(**6**)对乙烯聚合有中等活性［44.8g/(mmol·h·atm)］，可制得线形高分子量（M_n=7.26×10^5）和窄分布（M_w/M_n=1.58）聚乙烯[276]。由上可见，制备高活性高分子量聚乙烯和聚烯烃的稀土金属有机化合物催化剂还待进一步开发。

9.10　稀土金属有机化合物催化丙烯酸酯类聚合

安田源等首先报道$[(C_5Me_5)_2LnR]_2$型稀土金属有机化合物，如$[Sm(C_5Me_5)_2H]_2$、$Sm(C_5Me_5)_2Me(THF)$、$Yb(C_5Me_5)_2CH(SiMe_3)_2$、$Sm(C_5Me_5)_2(\mu\text{-}Me)_2AlMe_2$、$Y(C_5Me_5)_2Me(THF)$、$Lu(C_5Me_5)_2Me(THF)$，是甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合的优秀催化剂，可以高收率地制得高分子量、窄分布、高间规度的 PMMA[277,278]。表 9-44 列示 MMA 在 $(Cp_2^*SmH)_2$ 催化下的聚合情况[277]。

表 9-44　$(Cp_2^*SmH)_2$ 催化聚合 MMA 的特征①

聚合温度/℃	[MMA]/[催化剂]（摩尔比）	M_n×10^{-3}	M_w/M_n	间规度/%	转化率/%(反应时间/h)
40	500	55	1.03	77.3	99(1)
0	500	58	1.02	82.4	99(1)
0	1500	215	1.03	82.9	93(2)
0	3000	563	1.04	82.3	98(3)
−78	500	82	1.04	93.1	97(18)
−98	1000	187	1.05	95.3	82(60)

① 聚合条件：甲苯溶剂，单体/溶剂=5(体积比)。

安田源等将$[(C_5Me_5)SmH]_2$与 MMA(1∶2)反应，分离得到了八元环结构的钐烯醇式化合物，也可以引发 MMA 聚合，得高产率、窄分布的 PMMA。这些稀土金属有机化合物还可以使丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯聚合得到分子量大、分布窄的聚合物，见表 9-45[278,279]。

近来沈琪等用$(MeC_5H_4)_2YbN(^iPr)_2(THF)$等制得了间规度大于 75%的 PMMA，见表 9-46[280]。最近安田源等又发现一非茂型配合物 $Yb[C(SiMe_3)_3]_2$ 可制备高全同立规度(>97%)高分子量（M_n>30 万）和窄分布（M_w/M_n=1.1）的 PMMA[30b,281]。Yb 配合物如图 9-8（**7**）所示，也可以制备 73%全同立规度 PMMA。安田源建议间同立规和全同立规 PMMA 的中间体结构式（**8**，**9**）如图 9-8 所示。

表 9-45 丙烯酸烷基酯在 0℃ 时活性聚合①

催化剂	单体	$M_n\times10^{-3}$	M_w/M_n	立构规整度/%			转化率/%
				rr	mr	mm	
$[(C_5Me_5)_2SmH]_2$	EtMA	72	1.03	80.9	15.5	3.6	98
	${}^iPrMA$	65	1.03	77.3	19.6	3.1	90
	${}^tBuMA$	12	1.05	78.2	18.6	3.2	25
$(C_5Me_5)_2LuMe(THF)$	EtMA	55	1.03	81.0	16.5	2.5	78
	${}^iPrMA$	54	1.04	79.8	17.2	3.0	65
	${}^tBuMA$	15	1.04	78.5	19.9	2.5	20

① 聚合条件：0℃，甲苯溶剂，1h，$[M]_0/[催化剂]_0=500$(摩尔比)。

表 9-46 $(MeC_5H_4)_2LnN^iPr_2(THF)$催化 MMA 聚合①[Ln=Yb (1), Er (2), Y (3)]

催化剂	催化剂摩尔分数/%	转化率/%	$M_n\times10^{-3}$	M_w/M_n
1	0.2	99.9	431	1.72
1	0.05	43.5	650	1.82
2	0.2	100	148	1.22
2	0.05	61.3	546	1.72
3	0.2	100	148	1.31
3	0.05	73.5	380	1.48

① 聚合条件：甲苯溶剂，溶剂/ $[MMA]_0=10$ (体积比)，0℃，2h。

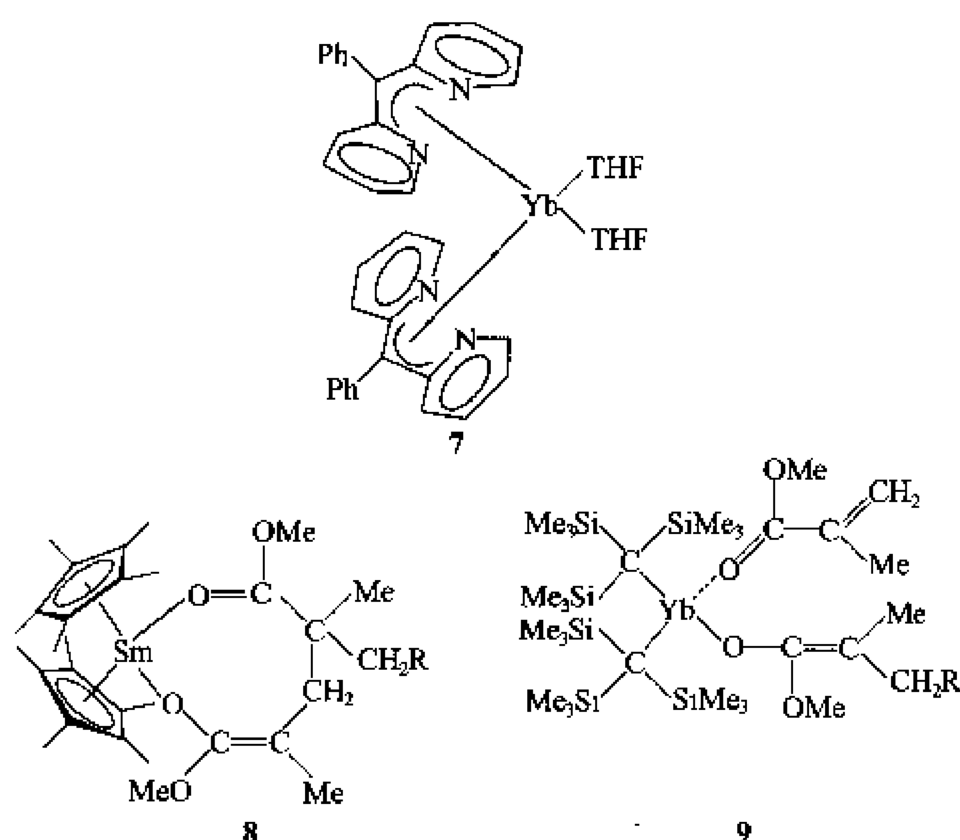


图 9-8 Yb 配合物与间同立规和全同立规 PMMA 中间体的结构

安田源等还用 $Sm(C_5Me_5)_2Me(THF)$或$[(C_5Me_5)_2SmH]_2$ 合成了乙烯与 MMA、ε-已内酯、三亚甲基环碳酸酯(TMC)的嵌段共聚物[39b,282]。

9.11 稀土金属有机化合物催化内酯类聚合

安田源等发现三价稀土金属有机化合物可以使 δ-戊内酯(VL)和 ε-已内酯(CL)活性聚合，如表 9-47 所示[283]。

Evans 等研究了 Sm(Ⅱ)金属有机化合物对 CL 聚合和二亚甲基环碳酸酯(EC)与 CL 共聚合的活性见表 9-48、表 9-49[284]。

表 9-47 稀土金属有机化合物催化内酯聚合①

催化剂	单体	温度/℃	$M_n\times10^{-3}$	M_w/M_n	转化率/%	效率/%
$(C_5Me_5)_2SmMe(THF)$	VL	0	78.0	1.09	93(7h)	59.6
	VL	25	75.2	1.07	89(5h)	59.2
	CL	0	76.9	1.08	88(7h)	65.2
	CL	25	83.4	1.06	95(5h)	64.9
$[(C_5Me_5)_2SmH]_2$	CL	20	142.2	1.05	65(5h)	26.1
$[(C_5H_5)_2YbMe]_2$	CL	20	56.6	1.19	25(5h)	25.2

① 聚合条件：稀土有机金属化合物/单体=0.2%（摩尔分数），甲苯溶剂。

表 9-48 二价钐配合物催化 ε-己内酯聚合①

Sm(Ⅱ)配合物	溶剂	聚合时间	转化率/%	M_n	M_w/M_n
$(C_5Me_5)_2Sm(THF)_x$	甲苯	1min	15	9000	1.4
		5min	61	18000	1.7
		1h	99	63000	1.4
		6h	98	29000	2.5
	THF	5min	70	31000	1.5
		1h	98	56000	1.3
$(C_5Me_5)_2Sm$	甲苯	5min	55	17000	1.5
$(C_9H_7)_2Sm(THF)_x$	THF	5min	98	30000	1.7
$(C_{13}H_9)_2Sm(THF)_2$	THF	5min	94	24000	1.6
$[(Me_3Si)_2N]_2Sm(THF)_2$	甲苯	1min	99	17000	3.0
		5min	99	48000	2.6
		1h	99	20000	3.0
		6h	92	34000	3.0
$SmI_2(THF)_2$	THF	6h	无	—	—
	THF 回流	1h	95	30000	3.2
		6h	87	3000	1.7

① 聚合条件：[Sm]=0.01mol/L，CL/Sm=100/1，22℃。

表 9-49 二价钐配合物催化 EC/CL 共聚合①

催化剂	溶剂	EC/CL	时间/h	转化率/%	GPC		EC 摩尔分数%	
					M_n	M_w/M_n	计算值	实验值
$(C_5Me_5)_2Sm(THF)_x$	甲苯	100/100	1	12	6000	1.9		22
			6	64	43000	2.0		22
			24	68	82000	1.9	21	22
			48	70	82000	1.8	23	22
		40/160	24	94	95000	1.9	13	11
	THF	100/100	6	30	19000	1.7		12
			24	59	34000	1.9		
$(C_9H_7)_2Sm(THF)_{1.5}$	THF	100/100	6	14	18000	1.9		10
$(C_{13}H_9)_2Sm(THF)_2$	THF	100/100	6	63	28000	2.3	13	14
$[(Me_3Si)_2N]_2Sm(THF)_2$	甲苯	100/100	1	30	7000	4.7		23
			6	68	53000	2.2	21	21
			24	66	11000	5.8	19	20
		40/160	6	93	84000	1.8	12	8
$SmI_2(THF)_2$	THF 回流	100/100	1	55	6000	1.8	0	5
			6	55	4000	1.7	0	6

① 聚合条件：[Sm]=0.005mol/L，EC/CL/Sm=100/100/1，室温。

邓先模等研究报道了苯基稀土金属配合物(Y, Nd, Sm)对ε-己内酯的聚合。苯基钐本体和溶液聚合的结果示于表9-50、表9-51[285]。

表 9-50 $(C_6H_5)_3Sm$ 催化 CL 本体聚合

M/I	时间/min	温度/℃	转化率/%	$M_n \times 10^{-4}$
500	5	170	94	16.9
250	5	170	96	14.3
1000	5	170	87	17.8
500	30	170	90	12.5
500	60	170	92	11.3
500	5	80	78	10.4
500	5	120	89	13.2

表 9-51 $(C_6H_5)_3Sm$ 催化 CL 溶液聚合①

M/I	溶剂	时间/min	温度/℃	转化率/%	$M_n \times 10^{-4}$
50	甲苯	2	70	80	5.6
125	甲苯	2	70	65	6.8
250	甲苯	2	70	61	5.8
500	甲苯	2	70	42	6.1
125	甲苯	2	100	85	5.5
125	THF	2	70	低聚物	
125	苯	2	70	70	5.3
125	二氧六环	2	70	低聚物	

① 聚合条件：单体/溶剂=20%（质量/体积）。

9.12 展望

探索新的催化体系、发现新的聚合反应始终是高分子合成领域极其重要的课题。中国于20世纪60年代始，突破传统的Ziegler-Natta催化剂，采用资源丰富的稀土金属化合物组成新型Z-N催化剂，应用于双烯烃的聚合及其橡胶制备，获得巨大成功。1981年起浙江大学将稀土金属催化剂开拓研究应用于许多别的单体的聚合，制备得到了不少有结构和性能特点的高分子新品种。

稀土金属催化剂可使乙炔、苯乙炔室温聚合制得高顺式(90%～98%)和具有良好热稳定性及抗氧化性的聚合物膜；稀土金属催化剂是可以使环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷、环硫丙烷和环硫氯丙烷开环聚合，制备用其他催化剂难于获得的高分子量均聚物和共聚物的高效催化剂；多种新型稀土金属催化剂是制备具有良好生物降解性和生物相容性的己内酯、丙交酯和环碳酸酯均聚物和共聚物的优良催化剂；稀土金属催化剂可以使二氧化碳成为直接原料与环氧烷烃共聚，制备高分子量可降解的脂肪族聚碳酸酯；稀土金属催化剂可以使苯乙烯均聚及其与丙烯腈、马来酸酐或二乙烯基苯共聚；稀土金属催化剂可以使甲基丙烯酸甲酯和正丁酯等极性单体聚合，具有高活性和立构规整性等。这些创新性研究结果获得了1993年国家自然科学三等奖及多项省部级奖。

近年国内外开展了不少稀土金属有机化合物催化聚合研究，取得不少进展。

稀土金属催化聚合虽然已经取得了上述许多成就，但是还需要更加广泛和深人的研究。例如进一步开发新型催化剂，新的聚合方法和新领域的聚合反应；建立催化剂结构与催化剂

性能关系数据库；研究聚合物微观结构、分子量和分子量分布等可控的聚合反应；阐明聚合活性中心的结构、聚合反应动力学和机理；研究计算机辅助方法对催化活性预测，对聚合反应、聚合物结构和聚合机理仿真、预测、控制和验证等；稀土金属催化聚合物功能化和产业化研究等。

展望未来，稀土金属催化聚合的更加广泛深入的研究，必将进一步推进高分子科学和催化科学等的发展。

参 考 文 献

1 沈之荃，龚仲元，仲崇祺，欧阳均．科学通报，1964，335；Scientia Sinica，1964，8：1339

2 沈之荃，龚仲元，欧阳均．高分子通讯，1965，7：193

3 Throckmorton M C. Kautsch und Gummi Kunstst，1969，22(6)：293

4 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室．稀土催化合成橡胶文集．北京：科学出版社，1980

5 中国科学院长春应用化学研究所四室三组．中国科学，1974，17：651

6 沈之荃．催化学报，1980，1(1)：115

7 Shen Z Q，Ouyang J，Wang F S，Hu Z Y，Yu F S，Qian B G. J Polym Sci Polym Chem Ed，1980，18：3345

8 Ouyang J. Japan-China Bilateral Symposium on Polymer Science and Technology. Tokyo，Japan：1981. 67

9 杨继华，欧阳均．化学通报，1994，5：1

10 Shen Z Q，Ouyang J. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. North Holland：Elsevier Science Publisher，1987. Chapter 9. 61

11 欧阳均．稀土催化剂与聚合．长春：吉林科学技术出版社，1991

12 龚志．烯烃双烯烃配位聚合进展．北京：科学出版社，1998. 第8章．172

13 Bayer公司．橡胶产品说明书

14 Colombo L，Busetti S，Dipasquale A，Kautsch B. Miani und Gummi Kunstst，1993，46(6)：458

15 Корнев В А，Макеева А Р，Морозов Ю Л，Гурьева Е С. Каучук и Резина，1986，4：12

16 Кормер В А，Курлянд С К，Ковалев Н Ф，Твердов А И. Каучук и Резина，1987，6：11

17 Shen Z Q，Yang M J，Shi M X，Cai Y P. J Polym Sci Polym Lett Ed，1982，20：411；28th IUPAC International Symposium on Macromolecules. Preprints. 1982. 431

18 沈之荃，杨慕杰，蔡一平，石明孝．中国科学B辑，1983，120；Scientia Sinica，1983，B26(8)：785

19 Shen Z Q，Farona M F. Polymer Bulletin，1983，10：8

20 Shen Z Q，Farona M F. Polymer Bulletin，1983，10：298

21 Shen Z Q，Farona M F. J Polym Sci Polym Chem Ed，1984，22：1009

22 杨慕杰，赵健，沈之荃．中国稀土学报，1987，5(2)：9；中国稀土学报，1987，5(3)：31

23 沈之荃，张一烽．国家发明专利第507号，1988

24 沈之荃，张一烽，彭建德，凌珑．中国科学B辑，1989，10：1028；Scientia Sinica，1990，B33：553

25 沈之荃，孙维林，张一烽．科学通报，1994，39(8)：717

26 沈之荃，孙俊全，吴良江，吴兰亭．化学学报，1990，48：686

27 (a) Shen Z Q，Chen X H，Shen Y Q，Zhang Y F. J Polym Sci Part A：Polym Chem，1994，32：597；(b) Shen Y Q，Shen Z Q，Shen J L，Zhang Y F，Yao K M. Macromolecules，1996，29：3441

28 Ling J，Shen Z Q，Huang Q H. Macromolecules，2001，34：7613

29 (a) Chen X H，Shen Z Q，Zhang Y F. Macromolecules，1991，24：5305；(b) 张一烽，陈仙海，沈之荃．科学通报，1992，37(11)：1054

30 Shen Z Q，Chen X H，Zhang Y F. Macromol Chem Phys，1994，195：2003

31 Shen Z Q，Chen X H，Zhang Y F. Polymer Bulletin，1992，29：57

32 Chen X H，Zhang Y F，Shen Z Q. Makromol Chem，1992，193：2989

33 Yang M J，Xu J L，Shen Z Q. J Polym Sci Part A：Polym Chem，1990，28：3231

34 杨慕杰，郑豪，沈之荃．中国科学B辑，1991，10：1017；Science in China B，1992，35(6)：641

35 张一烽，苏祺，张勤，沈之荃．高分子学报，1994，653
36 陈忠心，沈之荃，Keim W. 催化学报，1991，12(1)：52
37 Keim W，Chen Z X，Shen Z Q. J Chem Soc，Chem Comm，1989，1923
38 Yang M J，Zhang X J，Li J F，Shen Z Q. J Polym Sci Polym Chem Ed，1992，30：63
39 (a) Yasuda H. Prog Polym Sci，1993，18：1097；(b) Yasuda H. Prog Polym Sci，2000，25(5)：573；(c) Hou Z，Wakatsuki Y. Coordination Chemistry Reviews，2002，231：1
40 Carbonaro A，Ferraro D. EP 0092270. 1983
41 杨继华，逢束芬，孙涛，柳希春．合成橡胶工业，1992，15(4)：220
42 廖玉珍，张守信，柳希春．应用化学，1987，4(1)：13
43 杨继华，仲崇祺，逄束芬，僖晶余，谢德民，欧阳均．稀土催化合成橡胶文集．北京：科学出版社，1980. 210
44 Yang J H，Tsutsui M，Chen Z，Bergbreiter D E. Macromolecules，1982，5(2)：230
45 Hsieh H L，Yeh G H C. Rubber Chem Technol，1985，58(1)：117
46 谢德民，仲崇祺，阮埃乃，欧阳均．高分子通讯，1979，4：231
47 单成基，李玉良，逄束芬，欧阳均．化学学报，1983，41(6)：498
48 蔡小平，龚志，王佛松，朱行浩．应用化学，1992，9(3)：72
49 于广谦，陈文启，王玉玲．科学通报，1983，28(7)：408
50 倪旭峰，李维实，张一烽，沈之荃，张天旭．高等学校化学学报，1999，21(12)：1936
51 陈文启，肖淑秀，王玉玲，于广谦．科学通报，1983，28(22)：1370
52 王德华，姜连升，柳希春，蒋芝兰，张守信，廖玉珍．稀土催化合成橡胶文集．北京：科学出版社，1980. 10
53 廖玉珍，姜连升，柳希春，蒋芝兰．稀土催化合成橡胶文集．北京：科学出版社，1980. 25
54 中国科学院长春应用化学研究所四室三组．中国科学，1974，5：486
55 Рафиков С Р，Монаков Ю Б，Биешев Я Х. ДАН СССР，1976，229：1174
56 Wang F，Bolognesi A，Immirzi A，Porri L. Makromol Chem，1981，182：3617
57 黄葆同，欧阳均．络合催化聚合合成橡胶．北京：科学出版社，1980. 80
58 蒋芝兰，龚志．合成橡胶工业，1994，17(1)：23
59 陈文启，宋襄玉，张玉明．稀土催化合成橡胶文集．北京：科学出版社，1980. 124
60 龚志，金恕，王佛松．稀土催化合成橡胶文集．北京：科学出版社，1980. 134
61 Mazzei A. Makromol Chem，Suppl，1981，4：61
62 陈文启，宋襄玉，张玉明．稀土催化合成橡胶文集．北京：科学出版社，1980. 113
63 Jenkins D K. Polymer，1985，26：147
64 Jenkins D K. Polymer，1985，26：152
65 Lee D H，Jang J K. J Polym Sci Part A：Polym Chem，1987，25：1457
66 Ouyang J，Wang F S，Shen Z Q. Proceedings of China-US Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics. Beijing：Science Press，1981. 387
67 庞德仁．稀土催化合成橡胶文集．北京：科学出版社，1980. 71
68 王佛松，赵晓江，姜承德，龚志．化学学报，1979，37(2)：111
69 杨继华，逄束芬，欧阳均．高分子通讯．1985 (1)：73
70 史辰君，张一烽，沈之荃．高分子学报，2001 (3)：333
71 Shi C J，Xue H G，Shen Z Q，Zhang Y F，Li Y F，Yang C H. Chinese Journal of Chemistry，2001，19：976
72 (a) Li Y L，Ouyang J. J Macromol Sci-Chem，1987，A24(3&4)：227；(b) Li Y L，Liu G D，Yu G Q. J Macromol Sci-Chem，1989，A26(203)：405；(c) Yu G Q，Li Y L，Qu Y H，Li X L. Macromolecules，1993，26(25)：6702
73 李玉良，逄束芬，欧阳均．高分子通讯，1985 (2)：111；高分子通报，1988 (1)：39
74 (a) 刘光冬，李玉良．高分子学报，1990 (2)：186；(b) 尹作瑞，于广谦，李玉良，曲雅焕．应用化学，1993，10(2)：5
75 李玉良，于广谦，姚键．高分子学报，1992 (5)：527
76 李玉良，韩冬，欧阳均．催化学报，1986，7(3)：276
77 于广谦，李玉良．催化学报，1988，9(2)：190
78 (a) 李玉良，潘鹤枫，李广全，欧阳均．化学学报，1987，45：801；(b) 李玉良，于广谦．合成橡胶工业，1993，16(6)：

340; 1994. 17(3): 146; 1994, 17(5): 280
79 李玉良，于广谦，朱永楷，宋宏升．功能高分子学报，1993，6(2)：139
80 李晓丽，于广谦，李玉良．应用化学，1993，10(6)：92
81 Qu Y H, Li X L, Yu G Q, Li Y L. Chemical Research in Chinese Universities, 1993, 9(4): 364
82 潘思黎，仲崇祺，谢德民，欧阳均．化学学报，1982，40(4)：301
83 Porri L, Giarrusso A, Ricci G. Prog Polym Sci, 1991, 16: 405
84 赵晓江，王佛松．科学通报，1982，27(12)：731
85 金鹰泰，李兴民，孙玉芳，欧阳均．科学通报，1982，1：32
86 单成基，林永华，金松春，欧阳均，樊玉国．化学学报，1987,46：949
87 Chemical Engineering, 1982, 89(14): 17
88 杨彩云，郑玉莲，龚志，王佛松．合成橡胶工业，1990，13(5)：326
89 杨彩云，郑玉莲，王佛松．合成橡胶工业，1987，10(6)：409
90 廖玉珍，赵立群，柳希春．应用化学，1988，5(2)：34
91 卢慧．合成橡胶工业，1990，13(2)：129
92 袁永根，谢善航，张光明，姜姝，吕建如．合成橡胶工业，1993，16(1)：53
93 乔三阳．合成橡胶工业，1993，16(1)：11
94 郭春玲，龚志，王佛松．合成橡胶工业，1990，13(6)：394
95 Sylvester G, Vernalekeu H. (Bayer, A G) Eur Pat Appl, EP647
96 倪旭峰．[博士学位论文]. 杭州：浙江大学，1999
97 李维实．[博士学位论文]. 杭州：浙江大学，1999
98 沈之荃，张一烽，刘青，李维实，倪旭峰，曾年初，梁爱民．CN 99 1 0 1536.3
99 张一烽，倪旭峰，李维实，沈之荃．高等学校化学学报，2003，24(8)：1499
100 Eberstein C, Garmatter B, Reichert KH. Chemie Ingenieur Technik, 1996, 68: 820
101 Sun J Z, Eberstein C, Reichert K H. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 203
102 沈之荃，李维实，张一烽．中国科学(B辑)，2000，30(3)：277; Science in China (Series B), 2000, 43(5): 477
103 Ling J, Ni X F, Zhang Y F, Shen Z Q. Polymer, 2000, 41: 8703
104 Ling J, Ni X F, Zhang Y F, Shen Z Q. Polymer International, 2003, 52: 213
105 Kaminsky W, Strübel C. Macromol Chem Phys, 2000, 201: 2519
106 扈晶余，逄束芬，谢德民，欧阳均．稀土催化合成橡胶文集．北京：科学出版社，1980. 161
107 沈之荃，宋襄玉，杨吉坡，肖淑秀，阚香兰．中国科学，1981，1340; Scientia Sinica,1982, B25: 124
108 沈琪，于亚莉，方天如，陈启儒．稀土催化合成橡胶文集．北京：科学出版社，1980. 190
109 沈琪，王佛松，宋襄玉．稀土催化合成橡胶文集．北京：科学出版社，1980. 238
110 Hsieh H L, Yeh G H C. Rubber Chem Technol, 1985, 58(1): 117
111 嵇显忠，逄束芬，李玉良，欧阳均．中国科学B辑，1985，2：120
112 Бодрова В С, Пискарева Е Л, Комер В А. ДАН СССР, 1987, 293(3): 645
113 金鹰泰，李刚，李学，王丕新．高分子学报，1991 (3)：361
114 王丕新，金鹰泰，裴奉奎，景风英．高分子学报，1994 (4)：492
115 Jin Y T, Wang P X, Pei F K, Cheng G L, Cui L Q, Song C L. Polymer, 1996, 37: 349
116 崔立强，巴晓微，宋春雷，滕洪祥，应来强，金鹰泰．合成橡胶工业，1998，21：325
117 (a) 吴一弦，武冠英，戚银城，魏永康．合成橡胶工业，1992，15(3)：154; (b) 吴一弦，武冠英，戚银城，魏永康．合成橡胶工业，1993，16(5)：302
118 Kobayashi E, Kaita S, Aoshima S, Furukawa J. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1994, 32: 1195
119 Kobayashi E, Kaita S, Aoshima S, Furukawa J. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1995, 33: 2175
120 Kobayashi E, Kaita S, Aoshima S, Furukawa J. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1998, 36: 2283
121 Kobayashi E, Hayashi N, Aoshima S, Furukawa J. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1998, 36: 241
122 Kobayashi E, Hayashi N, Aoshima S, Furukawa J. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1998, 36: 1707
123 Zhang Q S, Li W S, Shen Z Q. Eur Polym J, 2002, 38(5): 869

124 张其胜.[硕士学位论文]. 杭州:浙江大学,2001
125 Zhang Q S, Ni X F, Shen Z Q. Polymer International, 2002, 51: 208
126 Zhang Q S, Ni X F, Zhang Y F, Shen Z Q. Macromol Rapid Comm, 2001, 22(18): 1493
127 张一烽,郑荣华,沈之荃. 科学通报,1995, 40(9): 795; Chinese Science Bulletin, 1995 40(14): 1182
128 Zhang Y F, Zheng R H, Shen Z Q. Chemical Research in Chinese Universities, 1998, 14(3): 1
129 郑荣华,张一烽,沈之荃. 高分子学报,1998 (1): 107
130 胡志国,张一烽,薛怀国,沈之荃. 应用化学,2001, 18(5): 373
131 胡志国,张一烽,郑荣华,沈之荃. 高分子材料科学与工程,2002, 18(3): 57
132 胡志国,张一烽,沈之荃. 高等学校化学学报,2001, 22(6): 1049
133 谢德民,仲崇祺,阮埃乃,孙玉芳,肖淑秀,欧阳均. 高分子通讯,1979 (4): 233
134 Bologuesi A, Destri S, Zinan Z, Porri L. Makromol Chem, Rapid Comm, 1984, 5: 679
135 王生龙,李忠志,王佛松. 高分子通讯,1984, (6): 421
136 Shen Z Q. Macromol Symp, 1994, 84: 5
137 曹镛,万梅香,李永舫. 化学通报,2001 (1): 2
138 (a) 白川英树,山边时雄. 化学增刊,1980, 87: 15; (b) Ito T, Shirakawa H, Ikeda S. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1974, 12: 11
139 Shen Z Q, Wang Z, Cai Y P. Inorganica Chimica Acta, 1985, 110: 55
140 俞陆平,杨慕杰,沈之荃. 催化学报,1985, 6: 280
141 张一烽,蔡一平,杨慕杰,沈之荃. 高分子通讯,1986, 2: 125; Polymer Communication, 1985, 4: 367
142 杨慕杰,蔡一平,沈之荃. 中国稀土学报,1984, 2: 8
143 Shen Z Q, Yu L P, Yang M J. Inorganica Chimica Acta, 1985, 109: 55
144 Yu L P, Shen Z Q, Yang M J. Synthetic Metals, 1985, 11: 53
145 杨慕杰,陈忠心,庄丽,孙俊全,沈之荃. 浙江大学学报,1986, 20(3): 39
146 杨慕杰,万荣星,陈忠心,王树源,沈之荃. 高分子通讯,1986 (1): 52
147 杨慕杰,乔亦男,项信珍,陈忠心,沈之荃. 高分子材料科学与工程,1985 (1): 53
148 Chen Z X, Liu M, Shi M X, Shen Z Q, Hummel D O. Makromol Chem, 1987, 188: 2687
149 Chen Z X, Shen Z Q, Liu M, Shi M X, Hummel D O. Makromol Chem, 1987, 188: 2697
150 杨慕杰,张一烽,沈之荃,张来有,王子卿,蔡继炯,卢华荣. 浙江大学学报,1984 (4): 54
151 杨慕杰,蔡一平,王征,孙俊全,沈之荃. 应用化学,1983, 1: 79
152 沈之荃,陈忠心,杨慕杰. 化学学报,1986, 44: 576
153 陈忠心,陈昌生,沈之荃. 浙江大学学报,1986, 20(4): 143
154 Chen Z X, Shen Z Q. Makromol Chem, 1987, 188: 349
155 万荣星,陈忠心,沈之荃. 物理化学学报,1986, 4(2): 221
156 Chen Z X, Shen Z Q. Inorganica Chemica Acta, 1988, 122: 249
157 陈忠心,沈之荃,杨慕杰,刘清. 高分子材料科学与工程,1987, 5: 33
158 林森浩,荣廷文,沈之荃,杨慕杰. 高分子学报,1987 (4): 317
159 林森浩,沈之荃,杨慕杰. 中国科学 B辑,1991, 5: 458
160 陈昌生,熊北恒,陈忠心,沈之荃. 高分子材料科学与工程,1989, 6: 68
161 张一烽,乔亦男,施杰,沈之荃. 浙江大学学报,1986, 20(4): 14
162 乔亦男,张一烽,俞陆平,杨慕杰,沈之荃. 中国科学 B辑,1986, 897; Scientia Sinica, 1987, B30: 673
163 俞陆平,乔亦男,沈之荃. 化学学报,1985, 43: 688
164 赵健,杨慕杰,袁永明,沈之荃. 中国稀土学报,1988, 6(4): 17
165 赵健,杨慕杰,刘敏,沈之荃. 中国稀土学报,1990, 8(1): 30
166 赵健,杨慕杰,张文德,沈之荃. 高分子学报,1990 (4): 447
167 杨慕杰,赵健,沈之荃. 中国稀土学报,1987, 5(3): 31
168 Yang M J, Zhao J, Li A B, Shen Z Q. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1989, 27: 3829
169 Zhao J, Yang M J, Liu M, Shen Z Q. J Chinese Rare Earth Society, 1990, 8(3): 176

170 Yang M J, Zhao J, Zhang W D, Shen Z Q. Makromol Chem, 1991, 192: 1255
171 张一烽, 沈之荃. 高分子学报, 1988, 6: 469
172 张一烽, 段清国, 沈之荃. 精细石油化工, 1988, 4: 18
173 Zhang Y F, Chen X H, Shen Z Q. Inorganica Chimica Acta, 1989, 155: 263
174 沈之荃, 张一烽, 王国平. 浙江大学学报, 1987, 21(6): 114
175 Wu J, Shen Z Q. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1990, 28: 1995
176 王国平, 张一烽, 沈之荃, 叶鸿伟. 浙江大学学报, 1988, 22(1): 69
177 彭建德, 张一烽, 沈之荃. 高分子学报, 1991 (2): 184
178 彭建德, 张一烽, 沈之荃, 李遇冰. 浙江大学学报, 1990, 24(6): 810
179 Zeng X B, Zhang Y F, Shen Z Q. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1997, 35(11): 2177
180 Zheng Y S, Ying L Q, Shen Z Q. Polymer, 2000, 41(4): 1641
181 Wu J, Shen Z Q. Polymer Journal, 1990, 22(4): 326
182 孙俊全, 胡培战, 沈之荃. 催化学报, 1989, 10(3): 302
183 胡美仙, 张一烽, 沈之荃. 浙江大学学报, 1993, 27(2): 165
184 Liu J F, Sun J Q, Shen Z Q. Chinese Polym Sci, 1994, 12(2): 153
185 Shen Z Q, Jiang D L, Zhang Y F. Chemical Research in Chinese Universities, 1995, 11(3): 238
186 沈建良, 沈之荃, 张一烽. 高分子学报, 1997 (3): 347
187 Ge L, Huang Q H, Zhang Y F, Shen Z Q. Eur Polym J, 2000, 36(12): 2699
188 Shen Z Q, Wu J, Wang G P. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1990, 28: 1965
189 Wu J, Shen Z Q. Polymer Journal, 1990, 22(3): 283
190 曾宪标, 张一烽, 沈之荃. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(4): 30
191 张一烽, 沈之荃, 郑荣华, 陈仙海. 应用化学, 1992, 9(3): 76
192 Shen Z Q, Li W S, Sun W L, Zhang Y F. Chinese Journal of Chemistry, 2002, 20: 299
193 Sun W L, Zhang Y F, Shen Z Q. Chinese Chemical Letters, 1994, 5(2): 157
194 Li W S, Shen Z Q, Zhang Y F. Chinese Chemical Letters, 1998, 9(2): 149
195 Li W S, Shen Z Q, Zhang F Y, Zhang Y F, Shen L F. Polymer Journal, 1997, 29(12): 1037
196 Shen Z Q, Li W S, Zhang F Y, Zhang Y F. Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 769
197 李维实, 张富尧, 沈之荃, 张一烽. 高分子学报, 1997 (4): 393
198 Li W S, Shen Z Q, Zhang Y F. Eur Polym J, 2001, 37: 1185
199 孙维林, 沈之荃, 张一烽. 高等学校化学学报, 1996, 17(10): 1638
200 孙维林, 沈之荃, 张一烽. 高等学校化学学报, 1996, 17(1): 137
201 (a) 孙维林, 沈之荃, 张一烽. 功能高分子学报, 1996, 9(3): 324; (b) 孙维林, 沈之荃, 张一烽. 功能高分子学报, 1996, 9(4): 516; (c) 孙维林, 沈之荃, 张一烽. 高分子学报, 1996 (2): 216; (d) 孙维林, 沈之荃, 张一烽. 离子交换与吸附, 1997, 13(1): 23
202 (a) 李维实, 沈之荃, 张一烽. 高等学校化学学报, 1998, 19(2): 322; (b) Li W S, Shen Z Q, Zhang Y F. J Macromol Sci Pure Appl Chem, 1998, A35(6): 955
203 Tan C S, Hsu T J. Macromolecules, 1997, 30: 3147
204 Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, Wang F S. J Polym Sci Polym Chem Ed, 2001, 39(16): 2751
205 Rokicki A, Kuran W. J Macromol Sci Rev Macromol Chem, 1981, C21: 135
206 Chen X H, Zhang Y F, Shen Z Q. Chinese Journal of Polymer Science, 1994, 12(1): 28
207 Chen X H, Zhang Y F, Shen Z Q. Chinese Chemical Letters, 1992, 3(5): 359
208 申有青, 张富尧, 张一烽, 沈之荃. 高分子学报, 1995(2): 222
209 刘建飞, 沈之荃, 孙俊全. 应用化学, 1995, 12(6): 59
210 Deng X M, Yuan M L, Li X H, Xiong C D. Eur Polym J, 2000, 36: 1151
211 沈之荃, 申有青, 孙俊全, 张富尧, 张一烽. 科学通报, 1994, 39(11): 1005; Chinese Science Bulletin, 1994, 39(13): 1096
212 Shen Y Q, Shen Z Q, Zhang F Y, Zhang Y F. Polymer Journal, 1995, 27(1): 59

213 申有青，沈之荃，沈建良，张富尧，张一烽．高等学校化学学报，1995，16(5)：820
214 Shen Y Q，Shen Z Q，Zhang Y F．Polymer Bulletin，1996，37：21
215 申有青．[博士学位论文]．杭州：浙江大学，1995
216 Shen Y Q，Shen Z Q，Zhang Y F，Yao K M．Macromolecules，1996，29：8289
217 Shen Y Q，Shen Z Q，Zhang Y F，Huang Q H，Shen L F．Journal of Applied Polymer Science，1997，69(10)：2131
218 Shen Y Q，Zhu K J，Shen Z Q，Yao K M．J Polym Sci Part A：Polym Chem，1996，34：1799
219 Deng X M，et al．Journal of Applied Polymer Science，1999，71(12)：1941
220 Shen Z Q，Zhu G X，Ling J．Chinese Journal of Chemistry，2002，20：1369
221 Ling J，Shen Z Q．Macromol Chem Phys，2002，203：735
222 Yu C P，Zhang L F，Shen Z Q．Eur Polym J，2003，39(10)：2035
223 (a) Zhang L F，Yu C P，Shen Z Q．Polymer Bulletin，2003，51：47；(b) Fan L，Zhang L F，Shen Z Q．Chem Res Chin Univ，2003，19(4)：516
224 Shen Y Q，Shen Z Q，Zhang Y F，Huang Q H．J Polym Sci Part A：Polym Chem，1997，35(8)：1339
225 Huang Q H，Shen Z Q，Zhang Y F，Shen Y Q．Polymer Journal，1998，30(3)：168
226 Ge L，Shen Z Q，Zhang Y F，Huang Q H．Chinese Journal of Polymer Science，2000，18(1)：77
227 凌君．[博士学位论文]．杭州：浙江大学，2002
228 Ling J，Zhang Y F，Shen Z Q．Chinese Chemical Letters，2001，12(1)：41
229 Ling J，Shen Z Q，Huang Q H．Macromolecules，2001，34：7613
230 凌君，沈之荃，陈万里．中国科学(B辑)，2002，32(4)：308；Science in China (Ser B)，2002，45：243
231 Ling J，Shen Z Q，Zhu W P．J Polym Sci，Part A：Polym Chem，2003，41(9)：1390
232 周科衍，吴棱．应用化学，1987，4(2)：17
233 Keim W，Meltzow W，Chen Z，Huang Z，Shen Z Q．Journal of Catalysis，1992，137：123；Catalysis Letters，1991，10：233
234 Zhang X J，Yang M J，Shen Z Q．Journal of Rare Earth Society，1992，10(3)：195
235 Yang M J，Zhang X J，Li J F，Shen Z Q．Chinese Journal of Polymer Science，1992，10(2)：106
236 Chen Y F，Zhang Y F，Shen Z Q，Kou R Q，Chen L S．Eur Polym J，2001，37：1181；高等学校化学学报，1999，20(12)：1982
237 Yang M J，Zha C X，Shen Z Q．Polymer Journal，1990，22(10)：919
238 Zhao J，Yang M J，Zheng Y，Shen Z Q．Makromol Chem，1991，192：309
239 Zhao J，Yang M J，Zheng Y，Shen Z Q．Chinese Journal of Polymer Science，1991，9(1)：65
240 Jiang L M，Shen Z Q，Zhang Y F，Zhang F Y．J Polym Sci，Part A：Chem Ed，1996，34：3519
241 Jiang L M，Shen Z Q，Yang Y H，Zhang Y F．Polymer International，2001，50：63
242 Zheng Y S，Shen Z Q．Eur Polym J，1999，35(6)：1037；高等学校化学学报，2000，21(4)：653
243 Chen Y F，Zhang Y F，Shen Z Q．Chinese Journal of Chemistry，2003，21：216
244 聂建，张一烽，江黎明，沈之荃．高分子学报，2002(2)：203
245 Ling J，Zhang Y F，Shen Z Q，Jian Nie．Eur Polym J，2001，37：2407
246 Lu Y B，Sun W L，Shen Z Q．Eur Polym J，2002，38：1275；Chinese Chemical Letters，2002，13(7)：685
247 Jiang L M，Zhang Y F，Shen Z Q．Macromol Rapid Commun，1996，17：4247
248 Jiang L M，Shen Z Q，Zhang Y F．Eur Polym J，1997，33(4)：577
249 Zheng H，Zhang Y F，Shen Z Q．Polymer International，2002，51：622
250 Zhang T X，Jiang L M，Sun W L，Shen Z Q，Ma S M．Eur Polym J，2002，38：2329
251 Tan G H，Zhang Y F，Hu ZG，Shen Z Q．Chinese Chemical Letters，2002，13(7)：681
252 陈仙海，张一烽，沈之荃．高分子学报，1994 (1)：70
253 房江华，陈仙海，张一烽，沈之荃．催化学报，1994，15(1)：45
254 房江华，陈仙海，张一烽，沈之荃．催化学报，1993，14(6)：493
255 Chen X H，Zhang Y F，Shen Z Q．Makromol Chem，1992，193：2989
256 王征，王文，林龙平，沈之荃．浙江大学学报，1991，25(1)：114

257 王文，王征，沈之荃．高分子材料科学与工程，1991(4)：11
258 Liu J F, Sun J Q, Shen Z Q. Chemical Research in Chinese Universities, 1993, 9(2): 148
259 Liu J F, Shen Z Q, Sun J Q. Eur Polym J, 1996, 32(7): 883
260 Jiang L M, Shen Z Q, Zhang Y F. Eur Polym J, 2000, 36(11): 2513
261 张一烽，倪旭峰，沈之荃，Yasuda H. 高等学校化学学报，2001，22(10)：1778
262 Ni X F, Shen Z Q, Yasuda H. Chinese Chemical Letters, 2001, 12(9): 821
263 房江华，张一烽，沈之荃．高等学校化学学报，1993，14(9)：1330
264 房江华，张一烽，沈之荃．浙江大学学报，1993，17(2)：17
265 (a) Jordan R F, Baigur C S, Willett R, Scott B. J Am Chem Soc, 1986, 108: 1718; (b) Jordan R F, Dasher W E, Echols S F. J Am Chem Soc, 1986, 108: 7410
266 (a) Yang X, Stern C L, Marks T J. J Am Chem Soc, 1991, 113: 3623; (b) Sishta C, Hathorn R M, Marks T J. J Am Chem Soc, 1992, 1112
267 Ballard D G H, Courtis A, Holtor J, McMeeking J, Pearce J. J Chem Soc Chem Commun, 1978, 994
268 (a) Watson P L, Herskovitz T. ACS Sympn Ser, 1983, 212: 459; (b) Watson P L. J Am Chem Soc, 1982, 104: 337; (c) Watson P L, Roe D C. J Am Chem Soc, 1982, 104: 6471
269 Jeske G, Lauke H, Mauermann H, Swepstone P N, Schumann H, Marks T J. J Am Chem Soc, 1985, 107: 8091
270 Jeske G, Schock L E, Swepstone P N, Schumann H, Marks T J. J Am Chem Soc, 1985, 107: 8103
271 Burger B J, Thompson M E, Cotter W D, Bercaw J E. J Am Chem Soc, 1990, 112: 1566
272 Coughlin E B, Bercaw J E. J Am Chem Soc, 1992, 114: 7606
273 (a) Evans W J, Chamerlain L R, Ulibarri T A, Ziller J W. J Am Chem Soc, 1988, 110: 6423; (b) Evans W J, Dominguez R, Hanusa T P. Organometallics, 1986, 5: 263
274 Ihara E, Nodono M, Katsura K, Adachi Y, Yasuda H. Organometallics, 1998, 17: 3945
275 Yasuda H, Ihara E. Tetrahedron, 1995, 51: 4563
276 Hou Z, Koizumi T, Nishiura M, Wakatsuki Y. Organometallics, 2001, 20: 3323
277 Yasuda H, Yamamoto H, Yokota K, Miyake S, Nakamura A. J Am Chem Soc, 1992, 114: 4908
278 Yasuda H, Yamamoto H, Yamashita M, Yokota K, Nakamura A, Miyake S, Kai Y, Kanchisa N. Macromolecules, 1993, 22: 7134
279 Ihara E, Morimoto M, Yasuda H. Macromolecules, 1995, 28: 7886
280 (a) Mao L, Shen Q. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36: 1593; (b) Mao L, Shen Q, Sun J. J Organomet Chem, 1998, 566: 9
281 Ihara E, Koyama K, Yasuda H, Kanehisa N, Kai Y. J Organomet Chem, 1999, 574: 40
282 Yasuda H, Furo M, Yamamoto H, Nakamura A, Miyaka S, Kibino N. Macromolecules, 1992, 25: 5115
283 Yamashita M, Takemoto Y, Ihara E, Yasuda H. Macromolecules, 1996, 29: 1798
284 Evans W J, Katsumata H. Macromolecules, 1994, 27: 2330; 4011
285 Deng X M, Yuan M L, Xiong C D, Li X H. J Appl Polym. Sci, 1999, 73: 1401

第10章 稀土金属 Lewis 酸及手性稀土金属配合物催化的有机合成反应

10.1 引言

有机化学家们对于高选择性、高效有机合成反应的追求得到了广泛的认可和褒扬，2001年度的诺贝尔奖授予在不对称催化研究领域的三位开拓者 W. S. Knowles、R. Noyori、K. B. Sharpless 便是这种认可的直接体现。获得高选择性、高效的合成反应，不但体现出科学家们驾驭反应的能力，更重要的是能为新型药物以及具有生物活性物质的合成提供简捷、高效、经济的手段。

稀土金属由于其独特的性能，稀土金属与有机合成一直是化学家们关注的热点之一。早在1987年12月，法国 Roussel-Ucraf 公司邀请 H. B. Kagan、T. J. Marks、T. Imamoto 等 20 余名著名化学家在巴黎举行“稀土金属与有机合成化学展望”圆桌讨论会，有 12 名化学家应邀做专题报告。这次圆桌会议促进了稀土金属在有机合成中应用的快速发展，迄今其研究成果已总结出版了两本专著[1]。稀土元素典型的特征是离子半径大、电负性小，由此决定其周围可配位的空间大以及 Lewis 酸性强等性能特征，所以，基于稀土金属 Lewis 酸稀土金属化合物催化的有机化学反应受到深入研究。

在不对称催化发展的初期，化学家们集中在过渡金属化合物催化的不对称反应研究。直到1983年，才由 Danishefsky 小组报道了首例手性稀土金属配合物催化的不对称有机反应，即 $Eu(hfc)_3$❶ 催化的苯甲醛与 Danishefsky 双烯的杂 Diels-Alder 反应[2]。近 10 年来，手性稀土金属化合物催化的不对称合成反应研究进入了高潮，Shibasaki 小组用含碱金属的双金属手性稀土金属催化剂催化了一系列碳-碳键形成反应及其他有机合成反应，取得了很好的结果[3]，其他小组报道了手性稀土金属配合物催化的 Meerwein-Ponndorf-Verley 还原反应[4]、氢化反应[5]、氢硅化反应[6]、氢胺化反应[5]、聚合反应[7]以及环加成反应[8]等。

本章着重介绍钱长涛研究组近 10 年来在稀土金属化合物催化的有机合成反应研究中取得的成果。

10.2 Lewis 酸 $Ln(OTf)_3$ 催化的有机合成反应

Lewis 酸催化的有机合成反应因其独特的活性和选择性以及温和的反应条件，特别是对环境友好而受到广泛的研究。传统的 Lewis 酸如 $AlCl_3$、BF_3、$TiCl_4$、$SnCl_4$ 等已经应用于许多反应之中，但大多数情况下需要定量的 Lewis 酸催化剂，并且这些 Lewis 酸对空气敏

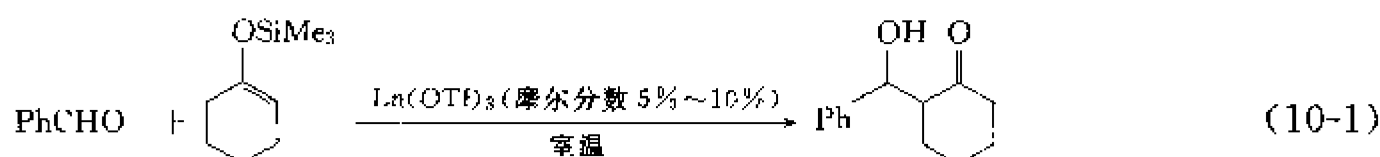
❶ hfc 为六氟樟脑。

感，即使少量的水存在也会使催化剂分解或失活。另外，反应之后这些催化剂不但不能再回收利用，而且大量污泥、污水的排出造成环境污染。

三氟甲磺酸稀土金属化合物[$Ln(OTf)_3$]是一类新型的 Lewis 酸[9]，由于三氟甲磺基的吸电子性，$Ln(OTf)_3$ 表现出很强的 Lewis 酸性。它们最显著的特征是对水稳定，不但在有机相，甚至在水相也可作为 Lewis 酸使用。大多数情况下，仅仅催化量的 $Ln(OTf)_3$ 就可完成反应。更重要的是，可以在反应完成之后，回收再利用，并且催化活性不降低，它们是一类环境友好的催化剂。另外，在许多 Lewis 碱如 N、O、P、S 等原子共同存在下，$Ln(OTf)_3$ 仍然是活泼的，这就使得 $Ln(OTf)_3$ 所催化的反应更为广泛[10]。

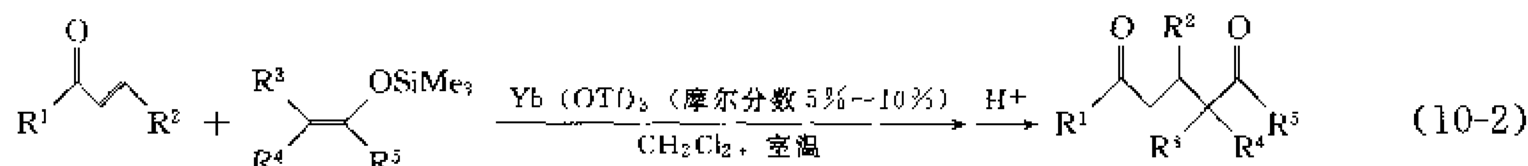
Kobayashi 小组用 $Ln(OTf)_3$ 作为 Lewis 酸催化剂在几个重要的 C-C 键形成过程中取得引人注目的成功，以下是几个例子。

(1) 烯醇硅醚与醛的 Aldol 反应[11]　通过研究发现，该反应[式(10-1)]在 H_2O/THF (1∶4) 混合溶液中的结果比单独使用 THF 或 H_2O 作溶剂要好。比较 12 种镧系金属离子 La^{3+}、Pr^{3+}、Nd^{3+}、Sm^{3+}、Eu^{3+}、Gd^{3+}、Dy^{3+}、Ho^{3+}、Er^{3+}、Yb^{3+} 和 Lu^{3+} 的反应活性，发现 Yb^{3+} 的催化活性最高。在 Yb 盐的情况下，发现亲核性较小的阴离子（如 OTf^- 或 ClO_4^-）催化反应最有效，使用亲核性较强的阴离子（如 Cl^-、OAc^-、NO_3^- 和 SO_4^-）则反应产物的产率就比较低。这是由于带有较小亲核性的阴离子的镱盐具有较强的正电性和 Lewis 酸性，能有效地催化该反应。



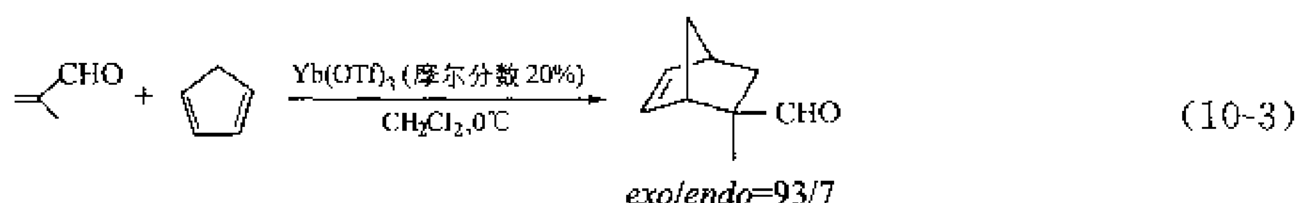
(10-1)

(2) Michael 反应和 Diels-Alder 反应[12]　$Yb(OTf)_3$ 催化烯醇硅醚和 α,β-不饱和酮的 Michael 加成反应，以高产率生成相应的加成物，见式(10-2)。



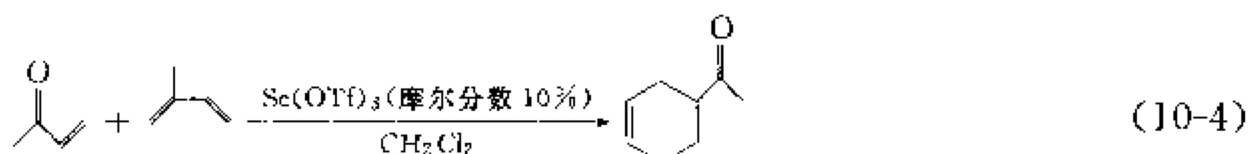
(10-2)

很多 Diels-Alder 反应需在高温下进行，但对热敏感的化合物就不能按照此方法进行反应。用传统的 Lewis 酸催化可使反应在室温进行，并得到满意的产率，但常常伴随着二烯聚合的副反应，对含羰基的亲双烯体则需要过量的催化剂。Kobayashi 小组的研究结果表明，$Yb(OTf)_3$ 是催化含羰基亲双烯体与环戊二烯进行 Diels-Alder 反应的优良催化剂，见式(10-3)。



(10-3)

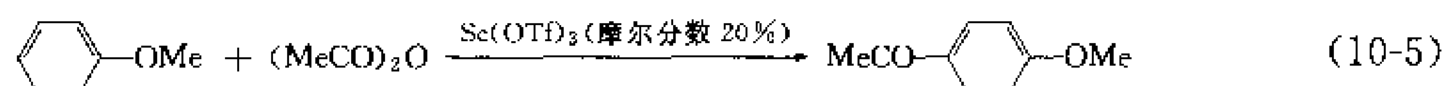
$Sc(OTf)_3$ 是比 $Yb(OTf)_3$ 更加有效的催化剂，并且能在水相或有机相中催化此反应[13]。如在式 (10-4) 中，在使用 $Yb(OTf)_3$ 为催化剂的情况下只得到微量的产物。



(10-4)

(3) Friedel-Crafts 酰化反应　Friedel-Crafts 酰化反应是有机化学中最重要和最基础的

反应之一，但在工业过程中需要使用化学计量的 $AlCl_3$ 作为 Lewis 酸，反应结束后，大量铝试剂生成的残渣污水带来严重的污染问题。而 $Sc(OTf)_3$ 作为 Lewis 酸能有效地催化这一反应，不需要使用 $AlCl_3$[14]。反应完成后催化剂 $Sc(OTf)_3$ 能从水中回收重复使用，催化活性不下降，见式(10-5)。



(10-5)

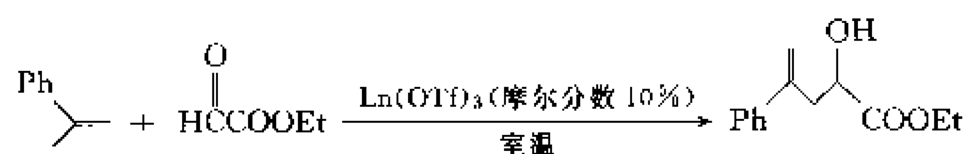
$Ln(OTf)_3$强的 Lewis 酸性和对水稳定的两大特性深深地吸引了人们，相信在很多重要的有机反应中它们不仅可以代替传统的 Lewis 酸，而且利用它耐水性的特点可以大大简化合成反应步骤，从而简化工艺过程，并有望克服严重的污染问题，为发展绿色化学做出贡献。

深受 $Ln(OTf)_3$ 特性的吸引，几年前作者开始了这方面的研究工作。采用 $Ln(OTf)_3$ 为催化剂，研究了以下反应，并取得了较好的结果。

(1) Ene 反应　Ene 反应是有机合成中构筑碳-碳键常被采用的重要方法之一。Ene 反应可以在加热条件下或在 Lewis 酸催化下进行。Lewis 酸催化的 Ene 反应常常具有反应时间短、速度快、条件温和等特点，因而增强了在有机合成中的实用性。用乙醛酸酯作为亲烯试剂进行的 Ene 反应生成的羟基酯，在分子中具有多个活性官能团，可以用来进一步合成具有重要生理活性的结构复杂的生物活性物质。由于 $Ln(OTf)_3$ 有可能活化乙醛酸酯中的羰基，因而作者设想它能促使乙醛酸酯与烯进行 Glyoxylate-Ene 反应，幸运地实现了稀土金属化合物催化的 Ene 反应[15]。

将环己烯、乙醛酸乙酯加入到 $Yb(OTf)_3$（摩尔分数 100%）的乙腈溶液中，室温搅拌 24h，得到羟基酯的产率为 8%。尽管是化学量反应且产率低，但却说明了 $Ln(OTf)_3$ 可以促进乙醛酸酯的 Glyoxylate-Ene 反应。选用活性大的 1,1′-二取代烯、甲基苯乙烯，在催化量的 $Yb(OTf)_3$ 存在下，12h 后，羟基酯的产率达 65%。不同的稀土金属三氟甲基磺酸盐和溶剂对反应结果的影响列于表 10-1。作者发现，所用的稀土金属三氟甲基磺酸盐都具有较好的催化活性，其中 $Yb(OTf)_3$ 活性最高。而三氯化稀土金属和烷氧基稀土金属对反应没有催化活性。无催化剂时此反应也不能进行。在极性溶剂（如 THF、CH_3CN、CH_2Cl_2）中产率较高，甚至在水相中仍有催化活性，乙腈是最好的溶剂。催化剂 $Yb(OTf)_3$ 用量增至 20%（摩尔分数）时，产率有较大的提高。反应温度对反应没有太大的影响。所以最佳条件为乙腈作溶剂，$Yb(OTf)_3$（摩尔分数 20%）为催化剂，室温下反应。

表 10-1　溶剂和 $Ln(OTf)_3$ 对反应的影响①



序号	催化剂	溶剂	产率%	序号	催化剂	溶剂	产率%
1②	无	CH_3CN	不反应	8	$Yb(OTf)_3$	CH_2Cl_2	55
2	$Yb(OTf)_3$	甲苯	28	9	$La(OTf)_3$	CH_3CN	60
3	$Yb(OTf)_3$	CH_3CN	65	10	$Sm(OTf)_3$	CH_3CN	40
4③	$Yb(OTf)_3$	CH_3CN	85	11	$Dy(OTf)_3$	CH_3CN	32
5④	$Yb(OTf)_3$	CH_3CN	87	12	$Y(OTf)_3$	CH_3CN	55
6	$Yb(OTf)_3$	THF	50	13②	YCl_3	CH_3CN	不反应
7	$Yb(OTf)_3$	$THF/H_2O=4/1$	35	14②	$Sm(O^iPr)_3$	CH_3CN	不反应

① 反应在室温下进行 10～12h。
② 反应 48h。
③ $Yb(OTf)_3$ 摩尔分数为 20%。
④ 60℃反应，$Yb(OTf)_3$ 摩尔分数为 20%。

在 $Yb(OTf)_3$ 催化下，各种结构（环状结构、稠环结构、烷基烷基取代和烷基芳基取代）的1,1-二取代烯烃，均能很好地进行反应，产率良好（见表10-2）。酯基中的R基团分别为甲基、乙基、异丙基和正丁基时不影响反应产率。活性较低的1,2-二取代烯烃和三取代烯烃不能进行反应。

表 10-2　$Yb(OTf)_3$ 催化的乙醛酸酯与取代烯烃的反应

R′, R″ (**10-1**) + HCCOOR (O) (**10-2**) —— $Yb(OTf)_3$(摩尔分数 20%) / CH_3CN,室温 ——→ R′, R″, OH, COOR (**10-3**)

烯烃	R	反应时间/h	产物	产率①/%
α-甲基苯乙烯	Me	5	(**10-3a**)	86
α-甲基苯乙烯	Et	5	(**10-3b**)	85(83)③
α-甲基苯乙烯	^{i}Pr	5	(**10-3c**)	85
α-甲基苯乙烯	Bu	5	(**10-3d**)	80
$Me_3CC_6H_3=CH_2$	Et	12	(**10-3e**)	72
$Me_3CC_6H_3=CH_2$	Et	12	(**10-3f**)	63
$CH_3CC(CH_3)=CH_2$	Et	12	(**10-3g**)	65
α-乙基苯乙烯	Et	6	**10-3h**(E/Z=84/16)②	91
	Et	20	**10-3j**(69/31)②	72
	Me	20	**10-3j**(64/36)②	69

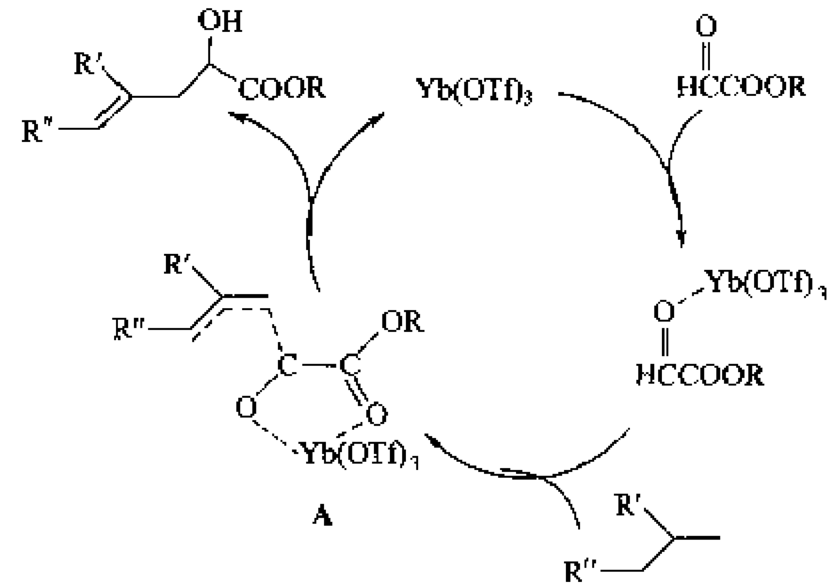
① 分离产率。

② 异构体比例通过 ^{1}H NMR 测得。

③ 回收催化剂重复使用。

从以上结果可以看出，以 $Yb(OTf)_3$ 为催化剂，在温和的条件下，乙醛酸酯能与各种烯烃很好地进行反应生成相应的α-羟基酯。$Yb(OTf)_3$ 能被回收并重复使用，其活性不下降。

$Yb(OTf)_3$ 催化的 Glyoxylate-Ene 反应的可能机理推测如图式 10-1。$Yb(OTf)_3$ 与乙醛酸酯配合，活化了底物中的醛羰基，然后与二取代烯作用生成中间体(**A**)，双键α-位碳上的



图式 10-1　$Yb(OTf)_3$ 催化的 Glyoxylate-Ene 反应机理

氢与醛羰基中的氧原子键合，双键的末端碳与醛羰基碳原子作用，同时 C═O 双键的键强减弱，C═C 双键发生离域，双键位移生成新的碳-碳键和氢-氧键，最终给出产物 α-羟基酯，$Yb(OTf)_3$ 进行新的催化循环。

二烯(如异戊二烯)和乙醛酸酯反应能导致生成两种产物，即杂原子 DA (Diels-Alder) 反应产物和 Ene 反应产物。在传统的 Lewis 酸(如 $TiCl_4$、$SnCl_4$)存在下，反应总是导致较高程度的 Ene 反应选择性[16,17]。此前还没有催化剂能改变此反应历程，以提高 DA 反应的选择性，使 DA 反应产物成为主产物。然而发现 $Yb(OTf)_3$ 催化剂能够改变此反应历程，异戊二烯与乙醛酸酯的反应按表 10-3 的反应式进行，不但同时得到 DA 反应产物和 Ene 反应产物，而且两种产物的比例依赖于所使用的溶剂。CH_2Cl_2 有利于 Ene 反应选择性，而 CH_3CN 导致高的 DA 反应选择性为主。因此用 $Yb(OTf)_3$ 作催化剂，乙醛酸酯和异戊二烯在乙腈中反应，实现了高度选择性的 DA 反应。

表 10-3 乙醛酸酯与异戊二烯的反应结果

(10-4) + HC(O)COOR —[$Yb(OTf)_3$(摩尔分数 20%), 室温]→ (10-5) (COOR) + (10-6) (OH, COOR)

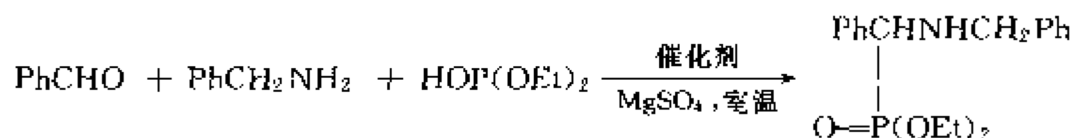
R	溶剂	产物比例	产率/%	R	溶剂	产物比例	产率/%
Me	CH_2Cl_2	(**10-5a**)/(**10-6a**)(30/70)	69	^{i}Pr	CH_2Cl_2	(**10-5c**)/(**10-6c**)(25/75)	81
Me	CH_3CN	(**10-5a**)/(**10-6a**)(65/35)	73	^{i}Pr	CH_3CN	(**10-5c**)/(**10-6c**)(69/31)	88
Me	CH_2Cl_2	(**10-5b**)/(**10-6b**)(33/67)	78	^{n}Bu	CH_2Cl_2	(**10-5d**)/(**10-6d**)(31/69)	75
Me	CH_3CN	(**10-5b**)/(**10-6b**)(71/29)	85	^{n}Bu	CH_3CN	(**10-5d**)/(**10-6d**)(78/22)	87

作者用 $Yb(OTf)_3$ 和光学纯的联萘二酚衍生物在 CH_2Cl_2 现场制备手性镱催化剂，催化诱导甲基/苯基取代乙烯和乙醛酸酯进行反应，得到手性羟基酯，最高 ee 值达 38%。尽管 ee 值不太理想，但却实现了手性稀土金属化合物催化的羟基酯的不对称合成。

(2) Pudovik 反应　α-氨基膦酸是α-氨基酸的类似物，它是潜在的抗菌素、酶抑制剂和药理试剂，而且它们还是一类具有重要生理活性的农药，可作为杀虫剂和除草剂。α-氨基膦酸酯是合成α-氨基膦酸的重要前体，因此许多α-氨基膦酸酯的合成方法被人们开发出来，其中亚膦酸酯对亚胺的亲核加成反应是人们常采用的方法，该反应通常需在高温下 (100℃) 或化学过量的无机酸或碱金属烷氧基化合物存在下进行，且产率不高。Pudovik[18] 开创性的工作是用 NaOEt 促进此反应，Lewis 酸 $SnCl_2$、$SnCl_4$ 和 $BF_3 \cdot Et_2O$ 也是有效的促进剂[19]，但产物产率不能令人满意。Zon[20] 证明 $ZnCl_2$ 或 $MgBr_2$ 能强烈地促进该反应以高产率得到产物，但不能用于从醛开始的一锅法，因为胺和醛生成亚胺过程中生成的水能使促进剂 Lewis 酸分解或失活。另外许多亚胺会吸潮，高温下不稳定。因此寻找一种既能活化亚胺又对水稳定的催化剂以方便快捷的一锅法合成 α-氨基膦酸酯是十分必要的。

文献报道 $Yb(OTf)_3$ 和 $Sc(OTf)_3$ 能有效地活化亚胺[21~24]，而且它们在水中稳定。作者发现以 $Yb(OTf)_3$ 为催化剂(摩尔分数为 10%)，将亚胺(苯甲醛和苄胺反应制得)、亚磷酸二乙酯在溶剂中室温下搅拌 5h，以优异的产率(93%)得到相应的 α-氨基膦酸酯。催化剂、溶剂对反应的影响见表 10-4。

表 10-4 催化剂和溶剂对亚磷酸酯与亚胺反应的影响



溶剂	催化剂	活化剂	产率③/%	溶剂	催化剂	活化剂	产率③/%
CH_2Cl_2	无	$MgSO_4$	微量	THF	$Yb(OTf)_3$	$MgSO_4$	67
CH_2Cl_2	$La(OTf)_3$	$MgSO_4$	34	CH_3CN	$Yb(OTf)_3$	$MgSO_4$	71
CH_2Cl_2	$Sm(OTf)_3$	$MgSO_4$	56	$C_6H_5CH_3$	$Yb(OTf)_3$	$MgSO_4$	30
CH_2Cl_2	$Yb(OTf)_3$	$MgSO_4$	89	CH_2Cl_2	$SnCl_4$①	$MgSO_4$	21
CH_2Cl_2	$Yb(OTf)_3$	$MgSO_4$	87	CH_2Cl_2	$SnCl_4$②	$MgSO_4$	68

① $SnCl_4$，摩尔分数 100%。
② $SnCl_4$，摩尔分数 120%。
③ 分离产率。

从表 10-4 中可以看出，没有 $Ln(OTf)_3$ 催化剂时只得到微量产物。用 120%（摩尔分数）的 $SnCl_4$ 促进此反应，产物的产率达 68%，但用 10%（摩尔分数）的 $Yb(OTf)_3$ 作催化剂，产率即提高到 89%。说明 $Yb(OTf)_3$ 活化亚胺的能力比其他 Lewis 酸强得多，而且重复使用时活性不下降。比较三种镧系金属离子，发现 Yb^{3+} 活性最高，La^{3+} 活性最低。溶剂影响产率，所试验的四种溶剂中，CH_2Cl_2 最好，甲苯最差，这些结果与 $Yb(OTf)_3$ 在它们中的溶解度大小一致。脱水剂 4A 分子筛和无水硫酸镁对反应产率影响不大。但如果不加脱水剂，将苯甲醛、苄胺和 $Yb(OTf)_3$ 混合在一起反应则得到 α-羟基膦酸酯，检测不到 α-氨基膦酸酯的生成。

接着尝试一锅法反应也获得成功。一系列的醛、胺和亚磷酸二乙酯在 $Yb(OTf)_3$（摩尔分数 10%）催化下，在二氯甲烷中反应其结果列于表 10-5。在所有情况下，三组分反应能很好地进行，生成相应的 α-氨基膦酸酯[20]。在反应过程中未检测到醛和亚磷酸酯的加成产物羟基膦酸酯。芳香醛、杂芳醛的反应速度快，产率优良。脂肪醛给出中等产率的氨基膦酸酯，而反应速度相对较慢。$Yb(OTf)_3$ 回收重复使用活性不下降。

表 10-5 $Yb(OTf)_3$ 催化从醛一锅法合成 α-氨基膦酸酯



醛	胺	产率①/%	醛	胺	产率①/%
苯甲醛	苄胺	89	环己烷甲醛	正丙胺	71
对氧甲基苯甲醛	苯胺	92	苯甲醛	苯胺	65
对甲基苯甲醛	苯胺	88	苯甲醛	苯胺	89
对硝基苯甲醛	苯胺	93	反式肉桂醛	苯胺	79
2-糠醛	苯胺	85	壬醛	苄胺	62

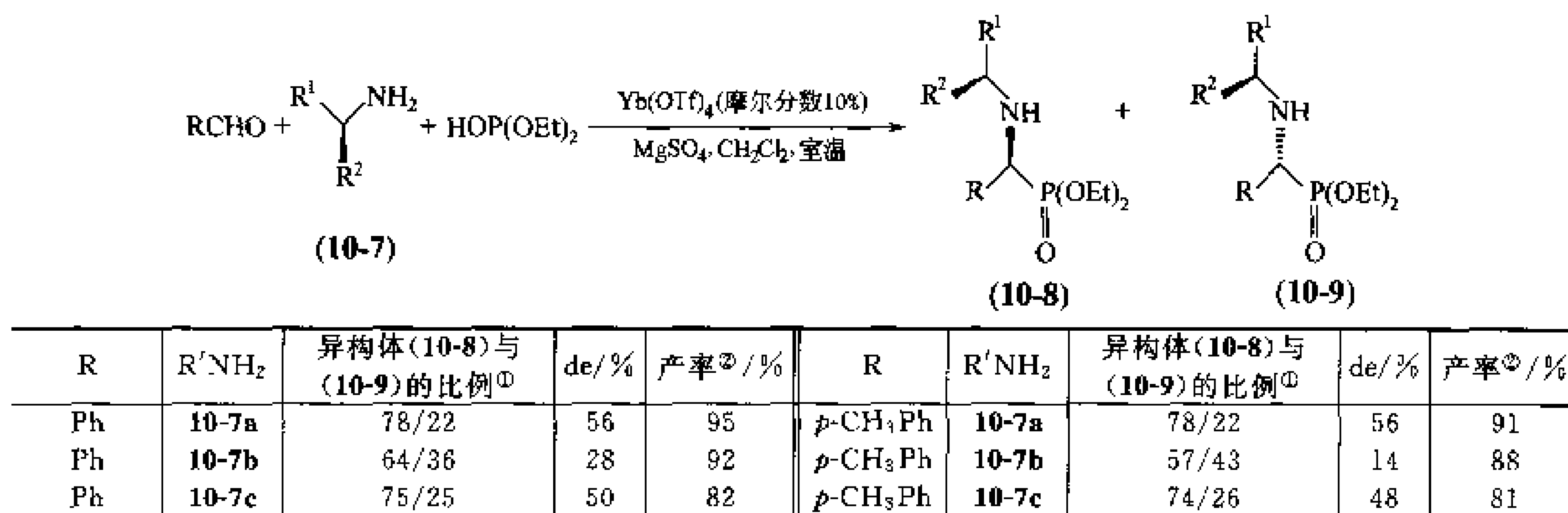
① 分离产率。

将此反应进一步扩展到不对称反应，选择手性胺（*S*)-1-苯基-2-甲氧基乙胺（**10-7a**）、(*S*)-α-甲基苄胺（**10-7b**）和（*S*)-1-甲氧基-3-甲基-2-丁胺（**10-7c**）为手性辅助体，产物的反应立体选择性 de 值由相应产物的 ^{31}P NMR 确定，结果列于表 10-6。

手性辅助体（**10-7a**）给出最好的立体选择性，（**10-7b**）却产生几乎消旋的产物。造成这一结果的原因，作者认为可能是手性辅助体（**10-7a**）产生的亚胺能与 $Yb(OTf)_3$ 配合，形成刚性较强的中间过渡态 **B**（结构见图 10-1），它有利于反应立体选择性（de），故取得了中等程度的非对映选择性。而（**10-7b**）产生的亚胺却不能形成配合的中间过渡态 **B**，导致产物的 de 值很低。

$Yb(OTf)_3$ 不但能活化醛羰基，而且能活化通常不易被活化的亚胺，使作者对上述两个反应的研究获得成功。

表 10-6 $Yb(OTf)_3$ 催化一锅法合成光学活性 α-氨基膦酸



R	R'NH_2	异构体(10-8)与(10-9)的比例①	de/%	产率②/%	R	R'NH_2	异构体(10-8)与(10-9)的比例①	de/%	产率②/%
Ph	**10-7a**	78/22	56	95	p-CH_3Ph	**10-7a**	78/22	56	91
Ph	**10-7b**	64/36	28	92	p-CH_3Ph	**10-7b**	57/43	14	88
Ph	**10-7c**	75/25	50	82	p-CH_3Ph	**10-7c**	74/26	48	81

①异构体比例通过^{31}P NMR 测量。
②分离产率。

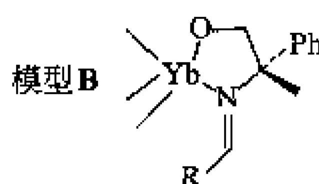


图 10-1 中间过渡态 B 的结构

值得指出的是，用 $Yb(OTf)_3$ 催化成功的 Ene 反应和亚磷酸酯与亚胺的加成反应都是原子经济性反应，在这两个反应中原子的利用率达到 100%。

(3) Biginelli 反应[26] 许多二氢嘧啶酮及其衍生物都具有重要的药理活性，如可以作为钙离子通道阻滞剂、抗高血压试剂及 α_1-1-a 抗体等。最近经分离发现的许多具生物活性的海洋生物碱都含有二氢嘧啶酮-5-羧酸酯结构单元，这其中就包括潜在 HIVgp-120-CD4 抑制剂 batzelladine 生物碱。因此，合成此类化合物的方法层出不穷，不断发展。

早在一个世纪前就被发现的 Biginelli 反应是通过 β-二羰基化合物与醛及尿素或硫脲在催化量酸（如 $BF_3 \cdot Et_2O$）存在下一锅法进行的缩合反应。该反应时间长、需高温且产率低（20%～50%）。作者首次使用 $Ln(OTf)_3$ 作 Lewis 酸催化的 Biginelli 反应不仅操作简单、产率高（81%～99%）、省时（缩短到 18～20min），且可在无溶剂存在下反应，催化剂可以回收再用，大大降低了环境污染。

作者尝试了不同条件下使用 $Ln(OTf)_3$ 催化的 Biginelli 反应，结果列于表 10-7。由表可见，甲苯是最好的溶剂（产率 95%），$Yb(OTf)_3$ 是最好的催化剂，可被重复使用而催化活性不下降。最优条件是 100℃下，无溶剂，$Yb(OTf)_3$ 为催化剂，反应 20min。

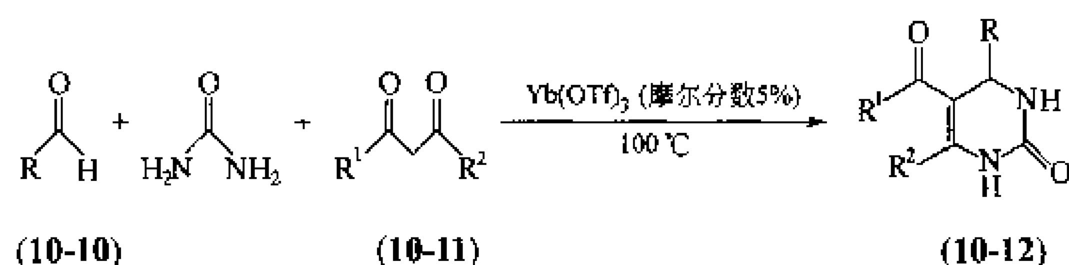
表 10-7 不同条件下苯甲醛、乙酰乙酸乙酯与尿素的反应

溶剂①	催化剂	催化剂摩尔分数/%	产率④/%	溶剂①	催化剂	催化剂摩尔分数/%	产率④/%
H_2O	$Yb(OTf)_3$	5	24	无	$Yb(OTf)_3$	10	98
H_2O-THF	$Yb(OTf)_3$	5	28	无	$Yb(OTf)_3$	2.5	96
$C_6H_5CH_3$	$Yb(OTf)_3$	5	95	无	$Yb(OTf)_3$	1.5	79
CH_3CN	$Yb(OTf)_3$	5	83	无	$Sc(OTf)_3$	5	96
CH_2Cl_2	$Yb(OTf)_3$	5	22	无	$La(OTf)_3$	5	89
THF	$Yb(OTf)_3$	5	56	无	$YbCl_3$	5	66
无②	$Yb(OTf)_3$	5	99	无	Cp_2YbCl	5	45
无	$Yb(OTf)_3$	20	98	无	$Yb(OTf)_3$③	5	96,95,97

① 回流 6h。
② 100℃，20min。
③ 催化剂重复使用三次。
④ 分离产率。

作者还研究了不同底物在最优条件下进行的Biginelli反应，结果列于表10-8。在所有情况下，反应都可以顺利快速完成，高产率地得到相应的二氢嘧啶酮。β-酮酯、芳香β-二酮、杂环β-二酮及戊二酮都可作为底物反应而产率未见降低。更为重要的是，芳醛上不论带有供电子取代基还是吸电子取代基，反应都可顺利进行并高产率地得到产物。

表10-8　非溶剂存在下Yb(OTf)$_3$催化合成二氢嘧啶酮的反应①

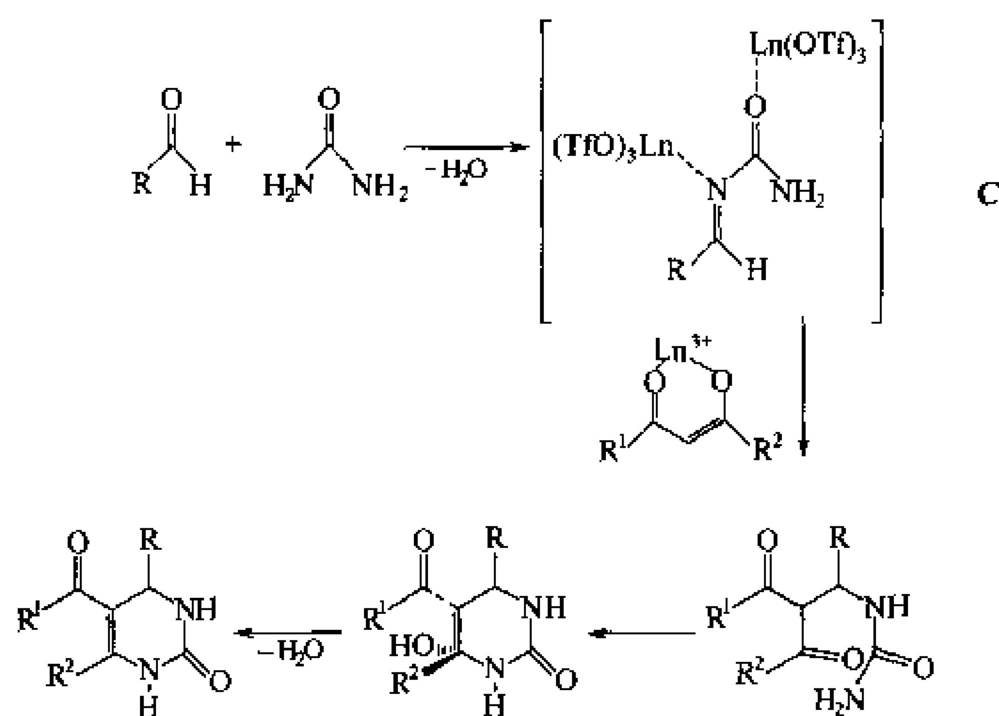


R	R¹	R²	产物	产率②/%
C_6H_5	C_2H_5O	CH_3	**(10-12a)**	98
4-(CH_3O)-C_6H_4	C_2H_5O	CH_3	**(10-12b)**	96
4-(NO_2)-C_6H_4	C_2H_5O	CH_3	**(10-12c)**	94
4-(Cl)-C_6H_4	C_2H_5O	CH_3	**(10-12d)**	97
4-(F)-C_6H_4	C_2H_5O	CH_3	**(10-12e)**	94
2,4-$(Cl)_2$-C_6H_3	C_2H_5O	CH_3	**(10-12f)**	89
4-(CF_3)-C_6H_4	C_2H_5O	CH_3	**(10-12g)**	87③
2-(Br)-C_6H_4	C_2H_5O	CH_3	**(10-12h)**	97③
$C_6H_5CH=CH$	C_2H_5O	CH_3	**(10-12i)**	81
ⁿBu	C_2H_5O	CH_3	**(10-12i)**	87③
ⁱPr	C_2H_5O	CH_3	**(10-12k)**	83
C_6H_5	CH_3	CH_3	**(10-12l)**	94
4-(CH_3O)-C_6H_4	CH_3	CH_3	**(10-12m)**	91
4-(NO_2)-C_6H_4	CH_3	CH_3	**(10-12n)**	90
C_6H_5	C_6H_5	CF_3	**(10-12o)**	96
C_6H_5	2-噻吩甲基	CF_3	**(10-12p)**	94
C_6H_5	CH_3O	CH_3	**(10-12q)**	98
4-(CH_3O)-C_6H_4	CH_3O	CH_3	**(10-12r)**	99
4-(NO_2)-C_6H_4	CH_3O	CH_3	**(10-12s)**	91
2,4-$(Cl)_2$-C_6H_3	CH_3O	CH_3	**(10-12t)**	83
4-(F)-C_6H_4	CH_3O	CH_3	**(10-12u)**	81

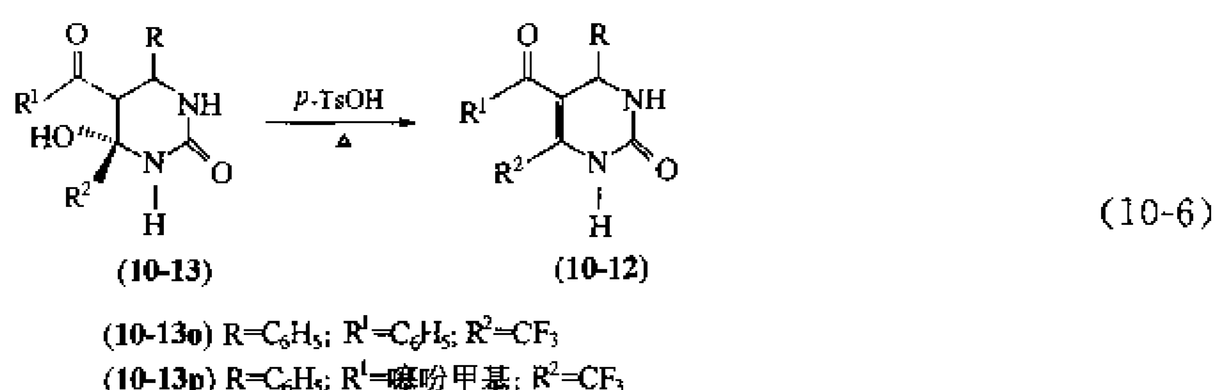
① 100℃，20min。
② 分离产率。
③ 100℃，40min。

作者对反应机理的推测如图式10-2所示。

该反应首先在Yb(OTf)$_3$活化下醛与尿素反应生成亚胺中间体**C**（已被间接证实），该步是最关键也是决定速率的一步；随后经β-二羰基化合物与**C**加成、成环、脱水得到最终产物。曾分离得到成环中间体(**10-13**)[见式(10-6)]，其中(**10-13p**)经X射线衍射分析，确认其含羟基取代的六元环结构，并且当中间体(**10-13o**)或(**10-13p**)在甲苯中加热回流，在强酸（*p*-TsOH）存在下脱水生成二氢嘧啶酮(**10-12o**)或（**10-12p**)。这些结果对Biginelli反应机理提供了有力的佐证。



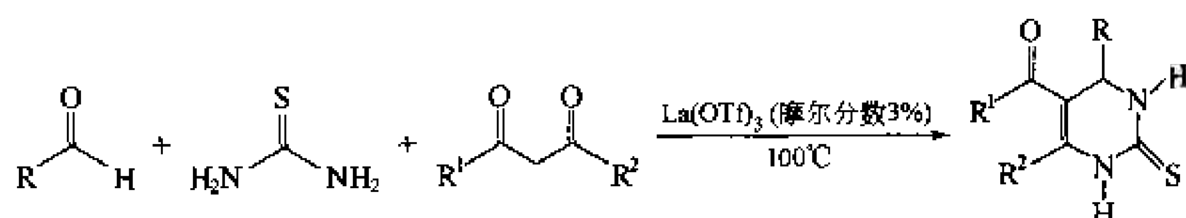
图式 10-2 $Yb(OTf)_3$ 催化合成二氢嘧啶酮的反应



(10-6)

最近，作者以硫脲代替尿素，以 $La(OTf)_3$ 为催化剂，合成了具有药物及生理意义的二氢嘧啶硫酮[26b]，反应产率相当高，结果见表 10-9。

表 10-9 $La(OTf)_3$ 催化的二氢嘧啶硫酮的合成



R	R¹	R²	产率/%	R	R¹	R²	产率/%
C_6H_5	C_2H_5O	CH_3	98	$3\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4$	C_2H_5O	CH_3	89
$3\text{-}CH_3C_6H_4$	C_2H_5O	CH_3	96	C_6H_5	CH_3	CH_3	96
$4\text{-}CH_3OC_6H_4$	C_2H_5O	CH_3	93	$4\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4$	CH_3	CH_3	98
$3\text{-}CH_3OC_6H_4$	C_2H_5O	CH_3	93	$4\text{-}Cl\text{-}C_6H_4$	CH_3	CH_3	95
$3,4\text{-}(CH_3O)_2\text{-}C_6H_3$	C_2H_5O	CH_3	94	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	96
$4\text{-}Cl\text{-}C_6H_4$	C_2H_5O	CH_3	93				

(4) Imino-Diels-Alder 反应[27] 四氢喹啉衍生物是一类重要的天然产物，在很多领域都显示出生物活性，如它可作用于神经系统，具有抗过敏性、消炎性等生理活性。由 *N*-芳基亚胺与亲核试剂烯烃进行的氮杂 Diels-Alder 反应是构建含氮六元杂环化合物的有力合成工具，$BF_3 \cdot Et_2O$、$Co_2(CO)_8$、$Ni(CO)_4$ 及 $InCl_3$ 都是该反应有效的催化剂。作者研究了以 $Ln(OTf)_3$ 作催化剂催化亚胺与 2,3-二氢呋喃和 3,4-二氢吡喃的 Diels-Alder 反应，以较高产率得到相应的[3,2-*c*]呋喃和[3,2-*c*]吡喃喹啉化合物，其中 $Yb(OTf)_3$ 的催化效果最好，

0.5%（摩尔分数）$Yb(OTf)_3$ 得到最高产率 92%。

作者还对不同底物的亚胺与二氢呋喃、二氢吡喃反应进行了研究，结果列于表 10-10、表 10-11。从表中可见，在最优条件 0.5%（摩尔分数）$Yb(OTf)_3$ 催化，CH_3CN 作溶剂，室温下所有反应都可顺利进行并得到较高产率的产物。

表 10-10　$Yb(OTf)_3$ 催化 Imino-DA 反应合成呋喃[3,2-*c*]喹啉

(10-14)　(10-15)　(10-16)

希夫碱	取代基		时间/min	产物比例 (10-15)/(10-16)	总产率①/%
	R^1	R^2			
(10-14a)	H	H	10	35/65	92
(10-14b)	H	OCH_3	25	43/57	84
(10-14c)	CH_3	H	30	30/70	92
(10-14d)	H	Cl	30	38/62	94

① 分离产率。

表 10-11　Yb（OTf）$_3$ 催化 Imino-DA 反应合成吡喃[3,2-c]喹啉

(10-17)　(10-18)　(10-19)

希夫碱	取代基		时间/min	产物比例① (10-18)/(10-19)	总产率②/%
	R^1	R^2			
(10-17a)	H	H	30	52/48	88
(10-17b)	H	Cl	45	51/49	87
(10-17c)	Cl	H	60	45/55	75
(10-17d)	H	CH_3	10	41/59	82
(10-17e)	OCH_3	H	30	30/66	74

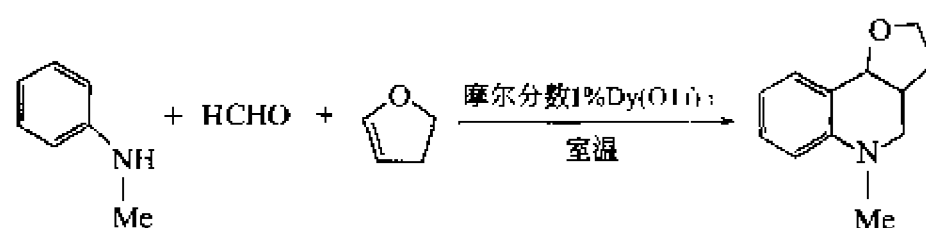
① 两种异构体可以通过色谱柱分离得到。

② 分离产率。

最近作者曾报道过 20%（摩尔分数）$GdCl_3$ 可以催化亚胺与二氢呋喃/二氢吡喃的反应从而得到高产率的 Diels-Alder 加成产物[35]。与 $GdCl_3$ 相比，$Yb(OTf)_3$ 的催化活性更高，大约是 $GdCl_3$ 的 40 倍，而且 $GdCl_3$ 的回收过程复杂，不像 $Yb(OTf)_3$ 可从水层中获取，蒸干水分即可回收再用。

另外，作者使用 1%（摩尔分数）的 $Dy(OTf)_3$ 为催化剂，使 *N*-甲基苯胺、甲醛水溶液、富电子烯烃在水相进行反应，可以一锅法高产率地合成四氢喹啉衍生物[27b]，研究结果见表 10-12。

表 10-12 $Dy(OTf)_3$ 催化的四氢喹啉衍生物的合成

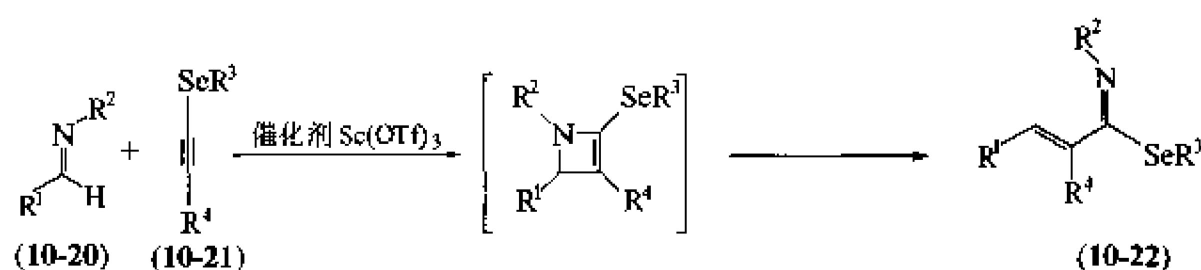


烯 烃	时间/h	产率/%	烯 烃	时间/h	产率/%
	0.5	85		2	81
	0.5	82	1-辛烯	5	33
	2	87	$PhCH=CH_2$	5	34

(5) 亚胺与炔基硒化物的［2+2］环加成反应[28] 近年来，随着有机硫化物在有机合成中的广泛发展，有机硒化物也开始引起人们广泛的关注。与硫相比，金属硒的 σ 键更弱些，所以 C-Se、O-Se、N-Se 键就更容易断裂。乙炔基硒化物是合成化学中有用的中间体，对此类化合物的制备及其在合成上的应用吸引了众多化学家的目光。它可以进行氢化胺化反应、氢化卤化反应、氢化硫化反应、氢化甲锡烷基化反应、氢化锆化反应、氢化硼化反应。文献曾报道用 DIBAL-H 还原乙炔基硒化物可得到较高产率的乙烯基硒化物；亲核试剂如丁基氰基铜酸锂与乙炔基硒化物的加成反应是合成乙烯基硒化物的重要方法。

作者尝试使用 $Sc(OTf)_3$ 催化亚胺与炔基硒化物的［2+2］环加成反应方便地合成出 α，β-不饱和硒烷基亚胺化合物，结果列于表 10-13 中。

表 10-13 Lewis 酸催化的亚胺与炔基硒化物的［2+2］环加成反应



R^1	R^2	R^3	R^4	催化剂	产率①/%
Ph	Ts	CH_3	CH_3OCH_2	$Sc(OTf)_3$	71
Ph	Ts	CH_3	CH_3OCH_2	$Yb(OTf)_3$	58
Ph	Ts	CH_3	CH_3OCH_2	$BF_3 \cdot Et_2O$	痕量
Ph	Ts	CH_3	CH_3OCH_2	$ZnCl_2$	0
Ph	Ts	CH_3	CH_3OCH_2	$MgBr_2$	0
Ph	Ts	CH_3	CH_3OCH_2	$ScCl_3$	0
Ph	Ts	Ph	^nBu	$Sc(OTf)_3$	54
p-ClC_6H_4	Ts	CH_3	CH_3OCH_2	$Sc(OTf)_3$	59
Ph	Ts	Ph	Ph	$Sc(OTf)_3$	48
p-ClC_6H_4	Ts	CH_3	^nBu	$Sc(OTf)_3$	60
Ph	^nBu	CH_3	CH_3OCH_2	$Sc(OTf)_3$	0
Ph	Ph	CH_3	CH_3OCH_2	$Sc(OTf)_3$	0

① 分离产率。

由表 10-13 可见，除了 N-丁基苄亚胺和 N-苯基苄亚胺，环加成反应在 $Sc(OTf)_3$ 催化下都可顺利进行并得到中等产率的产物。

（6）硝酮与硅基烯酮缩醛的加成反应[29] 硝酮(乃春)分子内含有高度极化的 C═N 键及一个含有高反应活性的氧原子，在 Lewis 酸 TMSOTf 或 ZnI_2 催化下可以与烯丙基三甲基硅烷、硅基烯醇酯、硅基烯酮缩醛及乙烯基烯酮缩醛发生反应。作者发现，$Ln(OTf)_3$ 也可以很好地催化硝酮与硅基烯酮缩醛的反应。其中，$La(OTf)_3$ 是催化活性最好的稀土金属盐催化剂。不同反应条件下的反应结果如表 10-14。从表中可见，极性溶剂（如 THF、CH_2Cl_2）比非极性溶剂(如甲苯)得到更高的产率；使用传统 Lewis 酸催化只得到极低产率的产物。

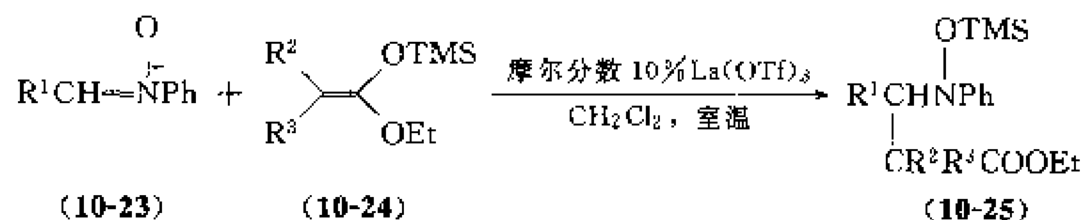
表 10-14 Lewis 酸催化的（10-23f）(R^1=Ph) 与（10-24a）(R^2=H，R^3=H) 的 1,3-二偶极加成反应

溶剂	催化剂	时间/h	产率/%	溶剂	催化剂	时间/h	产率/%
CH_2Cl_2	$Yb(OTf)_3$	10	58	CH_2Cl_2	$Sm(OTf)_3$	10	59
THF	$Yb(OTf)_3$	10	53	CH_2Cl_2	$La(OTf)_3$②	10	23
$C_6H_5CH_3$	$Yb(OTf)_3$	10	28	CH_2Cl_2	$La(OTf)_3$③	10	13
CH_3CN	$Yb(OTf)_3$	24	5	CH_2Cl_2	$BF_3\cdot Et_2O$	10	21
CH_2Cl_2	$La(OTf)_3$	4	80	CH_2Cl_2	$AlCl_3$	10	17
CH_2Cl_2	$La(OTf)_3$	4	78①	CH_2Cl_2	$TiCl_4$	10	8
CH_2Cl_2	$Sc(OTf)_3$	10	14	CH_2Cl_2	ZnI_2	10	39

① 使用第二次回收的 $La(OTf)_3$。
② 0.05mol。
③ 0.01mol。

不同的硝酮化合物（**10-23**）和硅基烯酮缩醛（**10-24a**）(R^2=H，R^3=H)、（**10-24b**）(R^2=CH_3，R^3=H)、(**10-24c**)(R^2=R^3=CH_3)、(**10-24d**)(R^2=^{i}Pr，R^3=H)、(**10-24e**)(R^2=Ph，R^3=H)、(**10-24f**)(R^2=^{t}Bu，R^3=H) 加成反应的结果见表 10-15。所有示例在 $La(OTf)_3$（摩尔分数 10%）催化下都可顺利反应高产率地得到相应 β-氨基酯的衍生物。

表 10-15 $La(OTf)_3$ 催化的(10-23)和(10-24)的 1,3-二偶极加成反应



硝酮(10-23)(R^1)	(10-24)	时间/h	产物	产率/%
(**10-23a**)(4-甲氧基苯基)	(**10-24a**)	4	(**10-25a**)	97
(**10-23b**)(4-羟基苯基)	(**10-24a**)	10	(**10-25b**)	37
(**10-23c**)(4-甲基苯基)	(**10-24a**)	4	(**10-25c**)	87
(**10-23d**)(4-氯苯基)	(**10-24a**)	10	(**10-25d**)	98
(**10-23e**)(4-溴苯基)	(**10-24a**)	10	(**10-25e**)	91
(**10-23f**)(苯基)	(**10-24a**)	4	(**10-25f**)	80
(**10-23g**)(3-吡啶基)	(**10-24a**)	10	(**10-25g**)	94
(**10-23h**)(3-硝基苯基)	(**10-24a**)	10	(**10-25h**)	75
(**10-23i**)(2-糠基)	(**10-24a**)	4	(**10-25i**)	78
(**10-23j**)(4-硝基苯基)	(**10-24a**)	10	(**10-25j**)	94
(**10-23k**)(2-苯基炔基)	(**10-24a**)	10	(**10-25k**)	86
(**10-23f**)	(**10-24b**)	10	(**10-25l**)	91
(**10-23f**)	(**10-24c**)	10	(**10-25m**)	90
(**10-23f**)	(**10-24d**)	10	(**10-25n**)	86
(**10-23f**)	(**10-24e**)	10	(**10-25o**)	80
(**10-23f**)	(**10-24f**)	20	(**10-25p**)	68

底物中的杂原子（N、O）可与许多 Lewis 酸配位，从而使 Lewis 酸失活或分解，但惊喜地发现 $Yb(OTf)_3$ 仍能有效催化含杂原子的硝酮[见(**10-23b**),(**10-23g**)]。产物(**10-25b**)的产率低可能是由于(**10-23b**)在 CH_2Cl_2 中溶解度太低的缘故。

作者还将底物扩展到 α-烷基硝酮,但遗憾地发现 α-乙基、α-异丙基、α-环己基及 *N*-苯基硝酮在 $La(OTf)_3$ 存在下不稳定；不过出乎我们的意料的是，α-芳基-*N*-叔丁基硝酮在 $La(OTf)_3$ 催化、CH_2Cl_2 作溶剂、室温下与(**10-24a**)可以发生反应得到全部为 *E* 式 α,β-不饱和酯的化合物，见表 10-16。作者认为在 $La(OTf)_3$ 存在下硝酮并未分解为醛，因此产物也就不是醛与(**10-24a**)反应的产物。

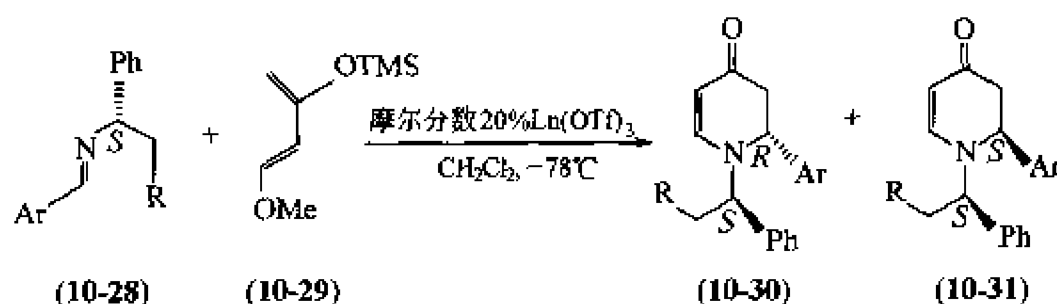
表 10-16　(10-26) 与 (10-24a) 的反应

硝酮(10-26)(Ar)	时间/h	产　物	产率/%
(**10-26a**)(4-甲氧基苯基)	8	(**10-27a**)	81
(**10-26b**)(4-甲基苯基)	8	(**10-27b**)	87
(**10-26c**)(苯基)	8	(**10-27c**)	79
(**10-26d**)(4-氯苯基)	8	(**10-27d**)	82
(**10-26e**)(4-硝基苯基)	8	(**10-27e**)	86
(**10-26f**)(2-硝基苯基)	8	(**10-27f**)	73
(**10-26g**)(3-硝基苯基)	8	(**10-27g**)	78

(7) 手性亚胺与 Danishefsky 二烯的 Diels-Alder 反应[30]　哌啶环是天然产物及具有生物活性化合物中包含最多的分子结构单元。正因如此，近来以不对称合成含手性哌啶环骨架结构的合成方法受到极大关注。使用富电子的丁二烯衍生物，如 Danishefsky 二烯及使用 Lewis 酸可以消除常见惰性亚胺的低反应性。

(S)-α-甲基苯基亚胺(**10-28a**)与(**10-29**)在 20%（摩尔分数）$Ln(OTf)_3$ 催化下反应结果如表 10-17 所示。所有情况下反应均可顺利进行并给出包括两种异构体(**10-30**)和(**10-31**)的产物。在所研究的 $Ln(OTf)_3$ 中，$La(OTf)_3$ 和 $Sm(OTf)_3$ 在 −78℃、20h 条件下给出最高产率，而 $Yb(OTf)_3$ 则显示出最好的对映选择性，故选择 $Yb(OTf)_3$ 作为该反应的有效催化剂。作者还研究了溶剂及温度对反应的影响，发现在 CH_2Cl_2、CH_3CN、甲苯和 THF 中，CH_2Cl_2 作溶剂能得到最高的产率和最好的对映选择性；产率随温度的升高（从 −78℃）而下降。

表 10-17　催化剂、温度及溶剂对手性亚胺(10-28a)和 Danishefsky 二烯(10-29)在 20%（摩尔分数）催化剂下的 Diels-Alder 反应



$Ln(OTf)_3$	溶　剂	温度/℃	时间/h	(10-30)/(10-31)①	产率②/%
$La(OTf)_3$	CH_2Cl_2	−78	20	79/21	90
$Sm(OTf)_3$	CH_2Cl_2	−78	20	79/21	90
$Sc(OTf)_3$	CH_2Cl_2	−78	20	76/24	58
$Yb(OTf)_3$	CH_2Cl_2	−78	8	89/11	50
$Yb(OTf)_3$	CH_2Cl_2	−45	8	87/13	56

续表

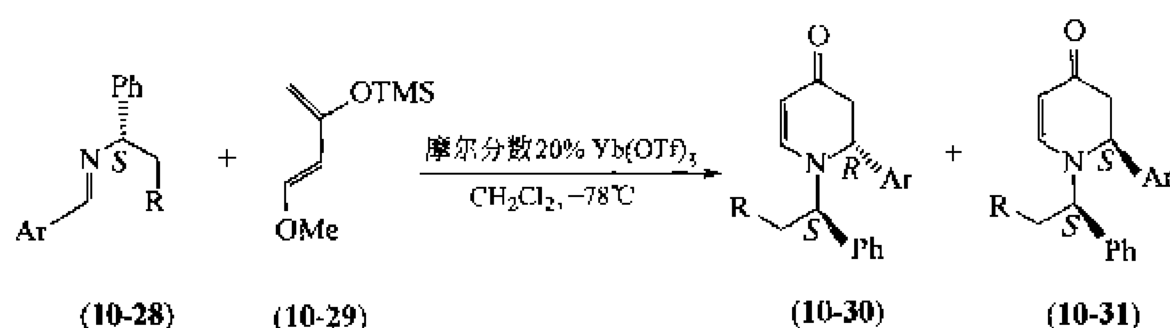
Ln(OTf)$_3$	溶　剂	温度/℃	时间/h	(10-30)/(10-31)①	产率②/%
Yb(OTf)$_3$	CH_2Cl_2	−23	8	77/23	70
Yb(OTf)$_3$	CH_2Cl_2	0	8	76/24	80
Yb(OTf)$_3$	CH_2Cl_2	室温	8	74/26	82
Yb(OTf)$_3$	CH_3CN	−78	20	83/17	39
Yb(OTf)$_3$	$C_6H_5CH_3$	−78	20	80/20	34
Yb(OTf)$_3$	THF	−78	20	87/13	39
Yb(OTf)$_3$	Et_2O	−78	20	86/14	34

① ^{1}H NMR 确定非对映异构体的比例。

② 分离产率。

对底物进行扩展，发现所有反应均可在 −78℃、CH_2Cl_2 作溶剂、20%（摩尔分数）Yb(OTf)$_3$催化条件下顺利进行，反应得到较高产率和中等对映选择性的相应产物（表 10-18)。

表 10-18　手性亚胺(10-28a)～(10-28f)与二烯(10-29)的杂 Diels-Alder 反应



亚胺(Ar,R)	时间/h	产物比例①(10-30)/(10-31)	产率②/%
(10-28a)(Ph,H)	8	89/11	50
(10-28b)(*p*-$MeOC_6H_4$,H)	20	86/14	52
(10-28c)(*o*-$MeOC_6H_4$,H)	20	78/22	73
(10-28d)(*p*-ClC_6H_4,H)	20	85/15	54
(10-28e)(PhCH ═CH,H)	20	84/16	36
(10-28f)(*p*-ClC_6H_4,OCH_3)	20	93/7	36

① ^{1}H NMR 确定非对映异构体的比例。

② 分离产率，−78℃。

（8）乙醛酯与 Danishefsky 二烯的不对称环加成反应[31]　C_2-对称手性双噁唑啉-金属配合物在许多不对称催化反应中显示出良好的催化活性，正受到人们越来越多的关注，但有关这类配体与镧系金属的配合物催化的反应却很少见诸文献。作者试图使用手性的双噁唑啉-稀土金属配合物作为一种新型催化剂催化乙醛酸酯与 Danishefsky 二烯的杂 DA 反应，幸运地得到好的化学产率及中等对映选择性的加成产物。所用配体结构见图 10-2，配体（**10-36**）的合成见图 10-3。

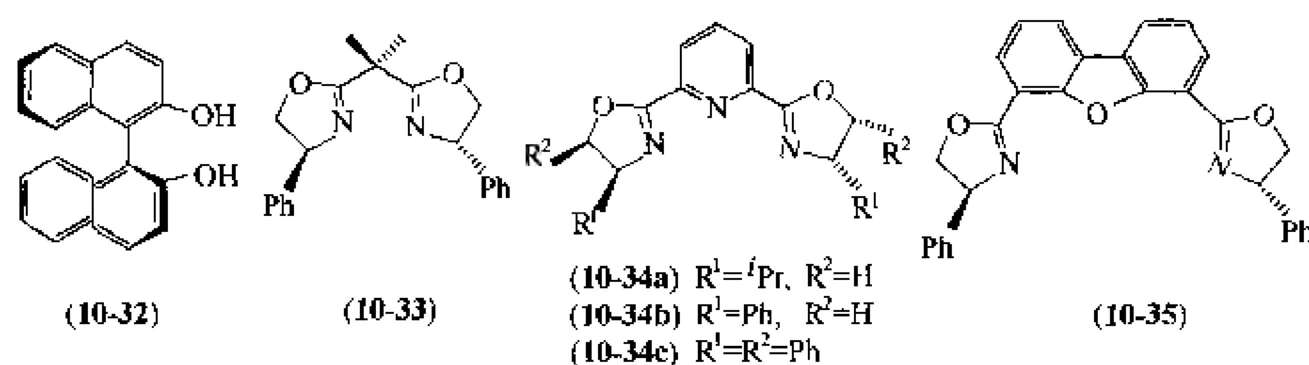
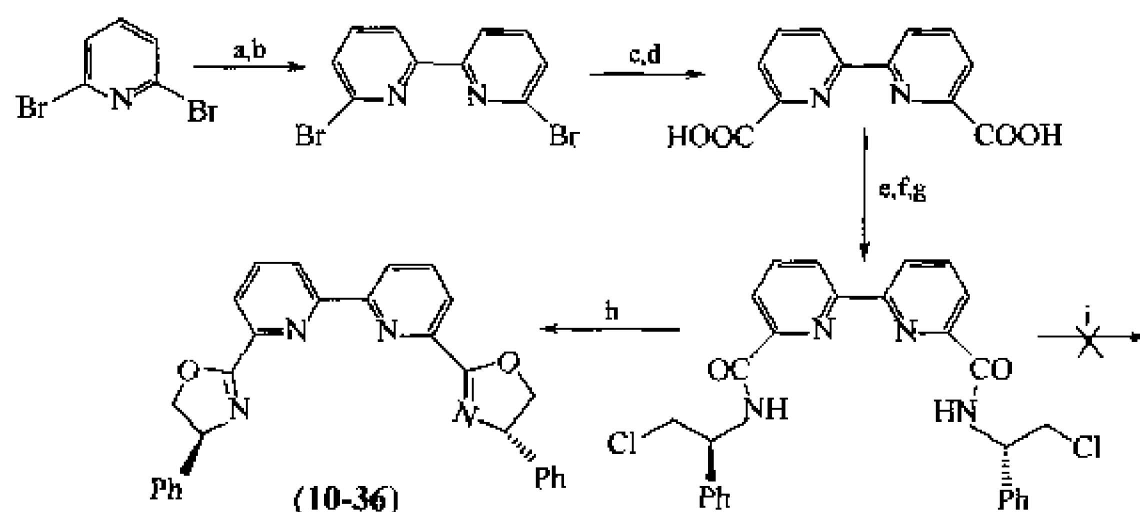


图 10-2　杂 DA 反应所用配体结构

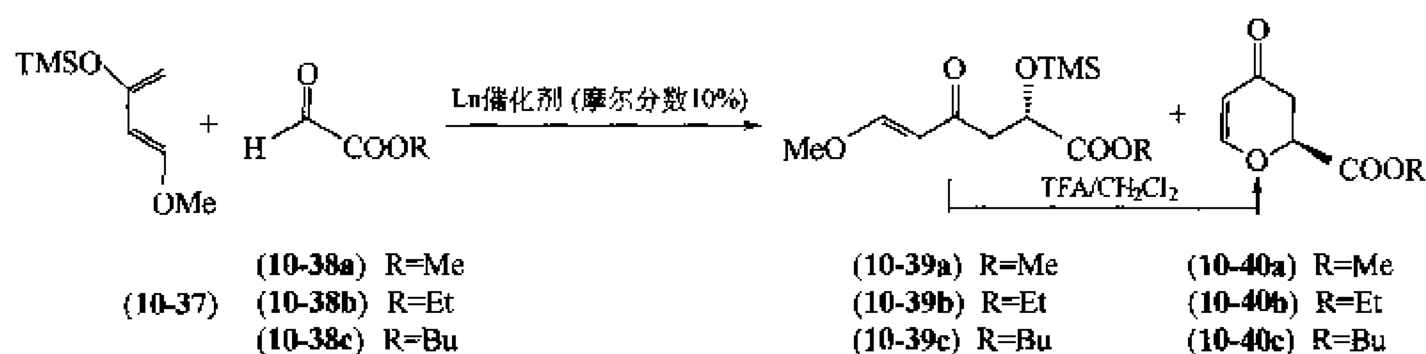


反应条件：a. BuLi, Et_2O, −78℃, 2h; b. $CuCl_2O_2$; c.BuLi, THF; d CO_2;
e. $SOCl_2$; f.(*S*)-甘氨醇; g. $SOCl_2$; h $NaHCO_3$, CH_2Cl_2; i NaOH, MeOH

图式 10-3 配体(**10-36**)的合成

首先，1mol 乙醛酸酯和手性稀土金属催化剂（摩尔分数 10%）室温下搅拌过夜，然后慢慢加入 1.1mol 的 Danishefsky 二烯，混合物在 −78℃下反应，并由 TLC 监控反应进程，反应结束后用饱和 $NaHCO_3$ 水溶液使其停止，由 300MHz ^1H NMR 确定得到两种产物，即 Mukaiyama 缩合物(**10-39**)和吡喃酮产物(**10-40**)，二者比例 1∶1。粗产物用过量 TFA/CH_2Cl_2 在室温下处理，最终得到环缩合产物（**10-40**）。对映选择性由手性 HPLC 分析得到，结果见表 10-19。

表 10-19 杂 Diels-Alder 的不对称催化反应



序号	R	配体	金属	溶　剂	时间/h	产率①/%	ee②值/%
1	Et	(**10-32**)	Yb	CH_2Cl_2	8	56	14
2	Et	(**10-34a**)	Yb	CH_2Cl_2	12	38	29
3	Et	(**10-34a**)	Yb	$C_6H_5CH_3$	16	19	21
4	Et	(**10-34a**)	Yb	$^nC_6H_{14}$	10	—	—
5	Et	(**10-34a**)	Yb	THF	10	42	29
6	Et	(**10-34a**)	Yb	CH_2Cl_2	12	41	59
7	Et	(**10-34a**)	Yb	Et_2O	12	44	56
8	Et	(**10-34a**)	Yb	$Et_2O/CH_2Cl_2$③	12	50	60
9	Et	(**10-34a**)	Sc	Et_2O/CH_2Cl_2	10	46	18
10	Et	(**10-34a**)	La	Et_2O/CH_2Cl_2	10	46	6
11	Et	(**10-34a**)	Sm	Et_2O/CH_2Cl_2	10	46	29
12	Et	(**10-34a**)	Dy	Et_2O/CH_2Cl_2	10	48	58
13	Et	(**10-34a**)	Yb	Et_2O/CH_2Cl_2	12	35	19④
14	Et	(**10-33**)	Yb	Et_2O/CH_2Cl_2	10	37	17
15	Et	(**10-34b**)	Yb	Et_2O/CH_2Cl_2	10	52	4

续表

序号	R	配体	金属	溶 剂	时间/h	产率①/%	ee②值/%
16	Et	(**10-34c**)	Yb	Et_2O/CH_2Cl_2	10	49	34
17	Et	(**10-35**)	Yb	Et_2O/CH_2Cl_2	10	46	<1
18	Et	(**10-36**)	Yb	Et_2O/CH_2Cl_2	10	46	9
19	Me	(**10-34a**)	Yb	Et_2O/CH_2Cl_2	10	80	63
20	Bu	(**10-34a**)	Yb	Et_2O/CH_2Cl_2	10	74	39
21	Me	(**10-34a**)	Yb	Et_2O/CH_2Cl_2	8	73⑤	77
22	Et	(**10-34a**)	Yb	Et_2O/CH_2Cl_2	8	41⑤	72
23	Bu	(**10-34a**)	Yb	Et_2O/CH_2Cl_2	8	73⑤	71

① 分离产率。

② 手性柱 HPLC 分析确定。

③ $Et_2O/CH_2Cl_2=1/3$。

④ 不加 4A 分子筛。

⑤ 缓慢加入 Danishefsky 二烯 2～3h。

从表 10-19 可见，除了序号 4（催化剂使得二烯分解）所示的反应外，手性稀土催化剂都可在 16h 内完成催化 DA 反应，Yb 给出相对最高的 ee 值，配体（**10-34a**）给出最佳结果；配体的个数和配位数都会影响产率；4A 分子筛也是影响反应结果极为重要的因素，如不使用 4A 分子筛时，吡喃的化学产率和 ee 值都有所下降；混合溶剂乙醚/CH_2Cl_2 是最佳选择。更为有趣的是，立体选择性不高的甲基乙醛酸酯作为底物和使用缓慢加入 Danishefsky 二烯也会使 ee 值有所上升。需要指出的是，甲基乙醛酸酯与手性 Ln 催化剂反应必须剧烈搅拌 8h 以上，以确保底物与催化剂能充分配合。

(9) 不对称催化乙醛酸酯的 Ene 反应[32]　对 C_2-对称手性双(噁唑啉)配体-稀土金属配合物催化的乙醛酸酯的 Ene 反应进行研究，得到最高可达 85%产率、54%ee 值的 α-羟基酯。

作者发现，在无 $Yb(OTf)_3$ 条件下，反应不发生，如果不加配体 Pybox，反应则加速，得到 86%产率的产物。配体 Pybox 对 $Yb(OTf)_3$ 的致钝作用可以解释为二者形成了可溶的配合物，从而降低了 $Yb(OTf)_3$ 的 Lewis 酸性。这个解释与比 Me_2AlCl Lewis 酸性更强的 $EtAlCl_2$ 能成功催化 Ene 反应是相一致的。所用配体结构如图 10-3 所示。

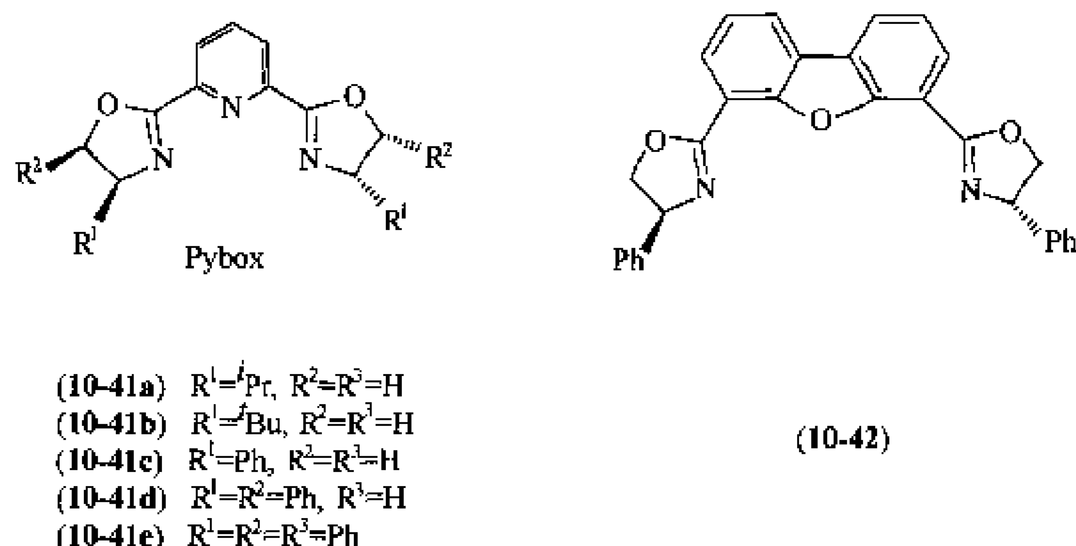
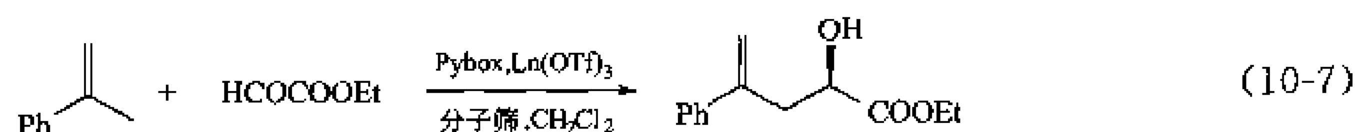


图 10-3　Ene 反应所用配体结构

进一步的研究结果揭示了溶剂、配体用量及不同取代基性质对反应结果的影响，见表 10-20、表 10-21。从表中可以看出，最优化反应条件是：Pybox : $Ln(OTf)_3$ = 1 : 1，CH_2Cl_2 作溶剂[不同于 $Ln(OTf)_3$ 催化的 Glyoxylate-Ene 反应，CH_3CN 是最佳溶剂]，Ph-Pybox 为配体

(^{i}Pr-Pybox 得到的产率略低，^{t}Bu-Pybox 则极大的降低 ee 值)，Yb^{3+} 为中心金属离子。



(10-7)

表 10-20 ^{i}Pr-Pybox-Yb(OTf)$_3$ 催化 Glyoxylate-Ene 反应的溶剂效应①

溶 剂	时间/h	产率②/%	ee 值③%
$C_6H_5CH_3$	40	4	31
CH_2Cl_2	8	31	46
THF	40	6	48
CH_3CN	40	—	—
CH_3NO_2	40	—	—

① 反应条件：10%（摩尔分数）催化剂，室温，反应物比例 1∶1。
② 分离产率。
③ 由 HPLC 确定。

表 10-21 双噁唑啉取代基与 Ln^{3+} 对反应的影响①

Pybox	Ln(OTf)$_3$	时间/h	产率②%	ee 值③/%
(10-41a)	Sc(OTf)$_3$	40	26	27
(10-41a)	Dy(OTf)$_3$	40	44	20
(10-41a)	Sm(OTf)$_3$	40	42	16
(10-41a)	Yb(OTf)$_3$	8	31	46
(10-41b)	Yb(OTf)$_3$	36	75	1
(10-41c)	Yb(OTf)$_3$	36	71	50
(10-41d)	Yb(OTf)$_3$	36	73	37
(10-41e)	Yb(OTf)$_3$	36	81	5
(10-42)	Yb(OTf)$_3$	36	68	1

① 反应条件：10%（摩尔分数）催化剂，室温，反应物比例 1.2∶1。
② 分离产率。
③ 由 HPLC 确定。

Ph-Pybox-Yb(OTf)$_3$ 催化的不同反应底物发生 Glyoxylate-Ene 反应的结果如表 10-22。

表 10-22 Ph-Pybox-Yb(OTf)$_3$ 催化的 Glyoxylate-Ene 反应①

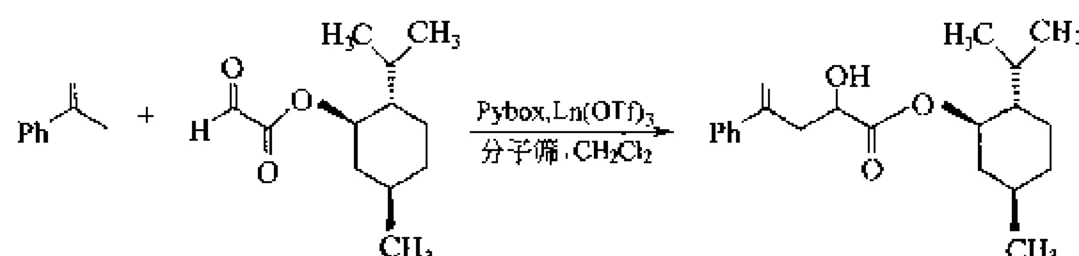
烯 烃	HCOCOOR	时间/h	产率②/%	ee 值③%
Ph	Me	36	43	46
Ph	Et	36	71	49
Ph	Bu	36	60	18
	Et	30	60	16
Ph	Et	40	85	41
	Et	36	78	38
Cl	Et	45	69	54

① 反应条件：10%（摩尔分数）催化剂，室温，CH_2Cl_2。
② 分离产率。
③ 由 HPLC 确定。

2-芳基烯与烷基取代乙醛酸酯反应可以得到较高产率及中等 ee 值的 α-羟基酯，而二烷基烯（如异丁烯）与烷基取代乙醛酸酯和薄荷基（Menthyl）乙醛酸酯没有反应。

薄荷基乙醛酸酯与不同烯烃在 Ph-Pybox-Yb$(OTf)_3$ 催化下的反应结果如表 10-23 所示，发现 menthyl 乙醛酸酯与烯烃反应比其他烷基乙醛酸酯得到更高的立体选择性。

表 10-23 Ph-Pybox-Yb(*OTf*)$_3$ 催化的薄荷基乙醛酸酯与不同烯烃的 Ene 反应[1]



烯 烃	时间/h	产率[2]/%	de 值[3]/%	烯 烃	时间/h	产率[2]/%	de 值[3]/%
Ph	20	88	6[4]	Ph	40	73	40
Ph	30	76	81		16	96	3[4]
	20	93	10[4]		42	94	62
	36	84	13	Cl	15	65	1[4]
Ph	22	84	10[4]	Cl	50	60	66

① 反应条件：10%（摩尔分数）催化剂，室温，CH_2Cl_2。
② 分离产率。
③ 由 HPLC 确定。
④ 无 Pybox。

$Ln(OTf)_3$ 催化的反应的一个重要特点是反应结束后，用水猝灭反应，催化剂 $Ln(OTf)_3$ 留在水相中，将水蒸干几乎定量回收（图 10-4），再使用时催化活性不下降，所以它是一种有希望用来解决传统 Lewis 酸造成环境污染问题的环境友好催化剂。这样反应是环境友好的反应，符合当今绿色化学的时代潮流，具有很大的应用潜力。

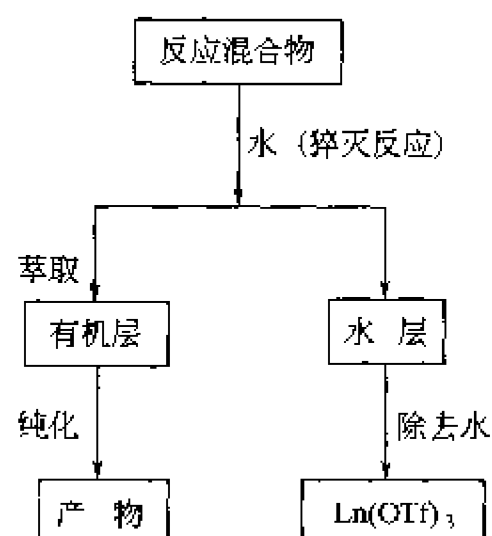
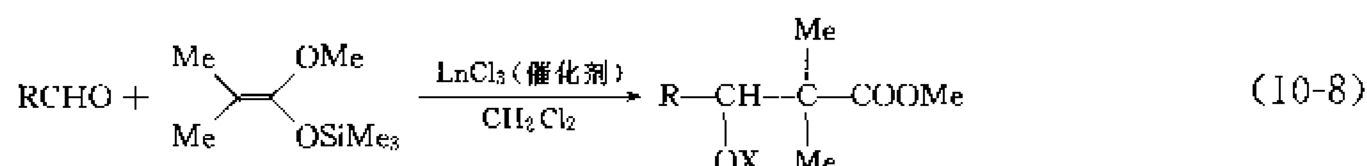


图 10-4 催化剂的回收

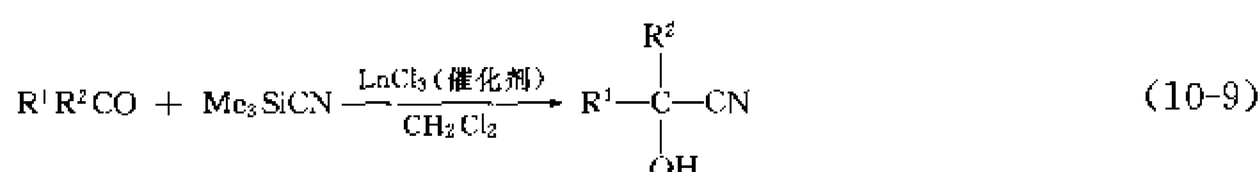
10.3 Lewis 酸 $LnCl_3$、Cp_2YCl、$Ln(O^iPr)_3$ 催化的有机合成反应

$LnCl_3$ 是一种酸性比 $Ln(OTf)_3$ 弱的 Lewis 酸，它价廉易得，所以 20 世纪 80 年代初有机化学家就注意到 $LnCl_3$ 作为 Lewis 酸在有机合成中的应用。法国化学家 H. B. Kagan 发现 $LnCl_3$ 作为 Lewis 酸能在温和条件下有效地催化 Aldol 加成反应、硅氰化反应和环氧化合物的开环加成[33]，见式(10-8)～式(10-10)。

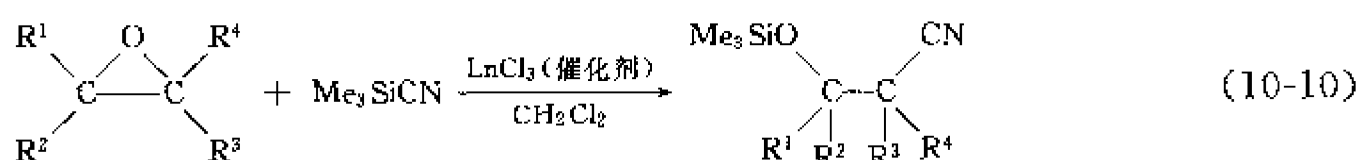


(10-8)

R=Ph, ⁿC₅H₁₁; Ln=La, Ce, Sm; X=Me, Si, H

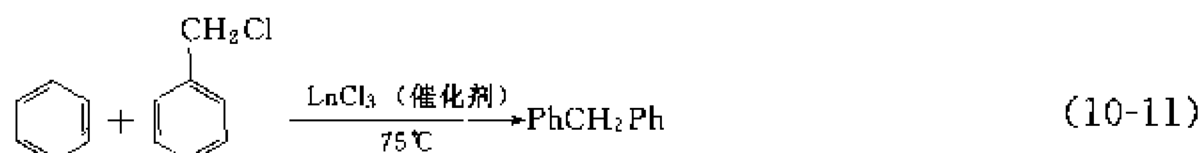


(10-9)



(10-10)

Fujiwara 发现 $LnCl_3$ 能代替传统的 $AlCl_3$ 催化 Friedel-Crafts 反应，反应结束后 $LnCl_3$ 能回收再用[34][式(10-11)]。在苯和苄卤的反应中，所有的稀土金属氯化物都有催化活性，其中 $DyCl_3$ (1h，74%)、$TmCl_3$ (0.5h，70%) 和 $LuCl_3$ (1h，69%) 催化活性最高。反应结束后分出有机产物，回收 $DyCl_3$。$DyCl_3$ 重复使用三次能保持活性。



(10-11)

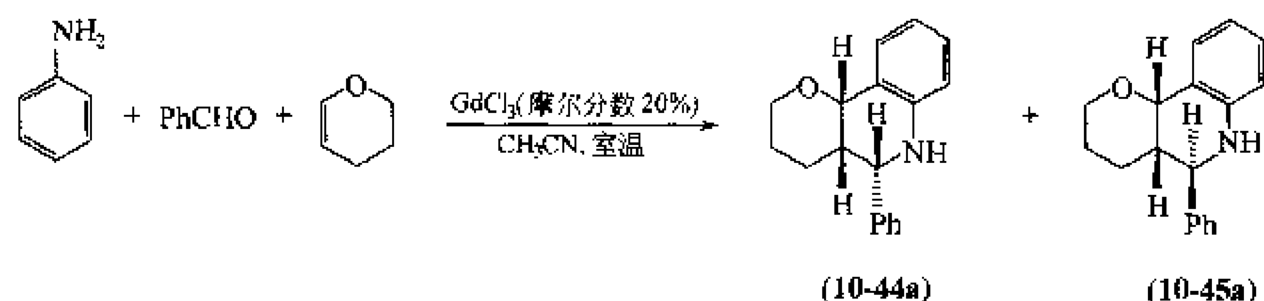
基于 $LnCl_3$ 的 Lewis 酸性，作者把 $LnCl_3$ 作为催化剂的使用范围成功地扩展到以下反应。

(1) Imino-Diels-Alder 反应[35] 首先将 *N*-苯基苄基亚胺(Benzylideneaniline) 和 3,4-二氢-2*H*-吡喃在催化量的 $GdCl_3$ 存在下，以乙腈作溶剂在室温反应。反应进行得极为顺利，以 88%的产率生成相应的吡喃[3,2-*c*]喹啉。所得产物含有顺式、反式两种异构体，比例为 34/66 (*cis/trans*)，这正是所期望的结果，证明 $GdCl_3$ 是催化亚胺 Diels-Alder 反应的有效催化剂[48]。进一步用 $GdCl_3$ 作催化剂，一锅法合成吡喃喹啉获得成功。用 $GdCl_3$ 催化苯甲醛、苯胺和 3,4-二氢吡喃在 4A 分子筛或 $MgSO_4$ 存在下一锅法反应，在温和条件下就能高产率合成得到吡喃[3,2-*c*]喹啉，其结果见表 10-24。在所试验的 6 种 $LnCl_3$ 中，$GdCl_3$ 的酸性正适合该反应，所以它的活性最高。乙腈是最好的溶剂；在己烷中不反应，这与它们的极性有关。4A 分子筛与 $MgSO_4$ 的效果相当。

在 $GdCl_3$ 催化下，一系列胺都能和苯甲醛、二氢吡喃一锅法生成相应的吡喃喹啉。它们是顺式、反式两种异构体的混合物，通过柱层析可以将两种异构体分开。在所有情况下，反应都能顺利进行，反应条件温和，操作简便，反应速度快，是合成吡喃喹啉的一个简便新

方法。反应结果列于表 10-25。根据（**10-44a**）和（**10-45a**）的偶合常数指定了它们的结构，这一指定得到它们 H-HCOSY 谱的进一步确认。氯代苯胺、3,4-二氯代苯胺和醛以及二氢吡喃一锅法反应生成的产物，由于氯的取代位置不同而应得到四种异构体。层析后只能分离到氯取代在不同位置上的两种异构体。用 ^1H NMR 鉴定顺式、反式异构体。

表 10-24　三氯化稀土金属和溶剂对苯甲醛、苯胺和 3,4-二氢-2*H*-吡喃反应的影响

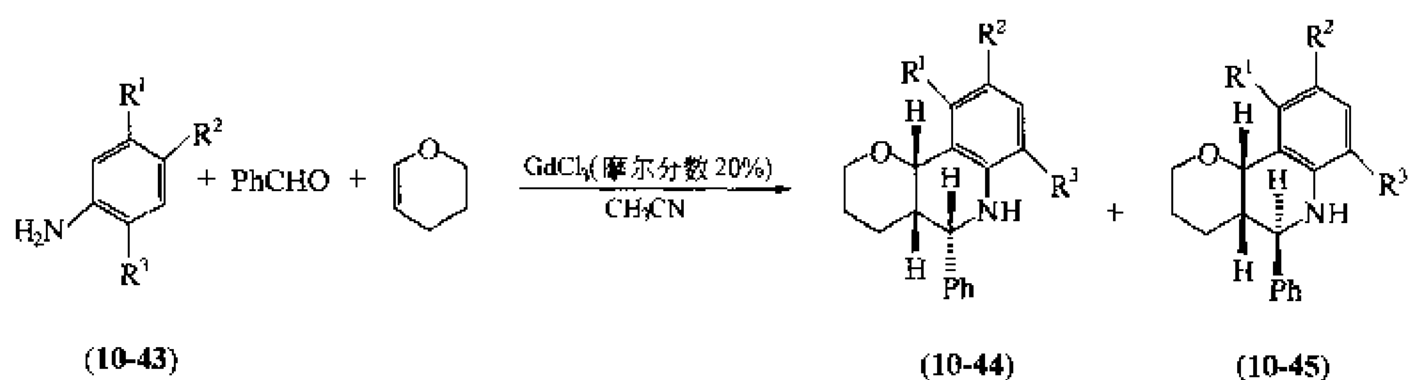


溶　剂	催　化　剂①	活　化　剂	产率②/%
CH_3CN	无	$MgSO_4$	不反应
CH_3CN	$LaCl_3$	$MgSO_4$	35
CH_3CN	$SmCl_3$	$MgSO_4$	20
CH_3CN	$CeCl_3$	$MgSO_4$	25
CH_3CN	$NdCl_3$	$MgSO_4$	38
CH_3CN	$YbCl_3$	$MgSO_4$	69
CH_3CN	$GdCl_3$	$MgSO_4$	86
CH_3CN	$GdCl_3$	4A 分子筛	84
甲苯	$GdCl_3$	$MgSO_4$	微量
正己烷	$GdCl_3$	$MgSO_4$	不反应
THF	$GdCl_3$	$MgSO_4$	22
CH_2Cl_2	$GdCl_3$	$MgSO_4$	40
Et_2O	$GdCl_3$	$MgSO_4$	37

① $LnCl_3$ 的用量为 20%（摩尔分数）。

② 分离产率。

表 10-25　$GdCl_3$ 催化从醛“一”锅法合成吡喃[3,2-*c*]喹啉①



芳　胺	R^1	R^2	R^3	反应时间/min	产物比例(10-44)/(10-45)	产率②/%
(10-43a)	H	H	H	30	33/67	86
(10-43b)	H	H	Cl	45	42/58	70
(10-43c)	H	Cl	H	30	47/53	75
(10-43d)	H	H	CH_3	45	39/61	80
(10-43e)	H	H	OH	90	35/65	60
(10-43f)	H	OCH_3	H	30	23/77	81
(10-43g)	Cl	H	H	45	—	78
(10-43h)	Cl	Cl	H	45	—	68

① 20%（摩尔分数）$GdCl_3$ 用作催化剂。

② 柱层析分离结果。

进一步研究用二氢呋喃代替二氢吡喃作为亲核性的烯烃，与醛、苯胺在 $GdCl_3$ 催化下在乙腈中、室温下一锅法反应。反应进行顺利，以高产率生成呋喃[3,2-*c*]喹啉(**10-47**)和(**10-48**)顺式、反式异构体混合物，在胺为(**10-46a**)时，产物(**10-47a**)和(**10-48a**)的比例为35/65，总产率为88%。结果列于表10-26。所有产物顺反式异构体的结构都经 ^1H NMR鉴定，其中(**10-48b**)和(**10-45h**)还得到X射线衍射单晶结构分析的确证。以上结果表明，二氢呋喃具有和二氢吡喃相似的反应性能。

表 10-26　$GdCl_3$ 催化醛一锅法合成呋喃[3,2-*c*]喹啉①

(10-46) + PhCHO + 二氢呋喃 —— $GdCl_3$(摩尔分数 20%)，CH_3CN → (10-47) + (10-48)

芳　胺	R^1	R^2	反应时间/min	产物比例②(10-47)/(10-48)	总产率/%
(**10-46a**)	H	H	30	35/65	88
(**10-46b**)	H	OCH_3	30	45/55	80
(**10-46c**)	CH_3	H	30	25/75	74
(**10-46d**)	OH	H	60	48/52	67
(**10-46e**)	H	Cl	30	38/62	68
(**10-46f**)	H	NO_2	120	40/60③	61

① 20%（摩尔分数）$GdCl_3$ 作催化剂。

② 柱层析分析结果。

③ ^1H NMR 测定结果。

(2) YCl_3 及 Cp_2YCl 催化的五元环醚酰化开环反应　在研究二茂氯化钇 Cp_2YCl（Cp为环戊二烯基）与亲电试剂的反应中，作者发现了新奇的Cp-Y π 键断裂反应，同时也偶然发现 Cp_2YCl 和 YCl_3 也是一种优良的Lewis酸催化剂，像传统的Lewis酸一样也能催化四氢呋喃酰化开环[36]。作者将等摩尔 Cp_2YCl 与RCOCl在THF中于室温反应，结果分离到两种产物——1,5-二酰基环戊二烯和氯代正丁酯，反应结果见表10-27。

表 10-27　Cp_2YCl 与酰氯在 THF 中的反应结果①

Cp_2YCl + RCOCl —THF→ 1,5-二(RCO)环戊二烯 + $RCOO(CH_2)_3CH_2Cl$

酰氯 RCOCl 中的 R	反应时间/h	1,5-二酰基环戊二烯产率②/%	4-氯代正丁酯产率②/%
C_6H_5	11	62	30
p-ClC_6H_4	25	78	10
o-BrC_6H_4	15	15	63
$C_6H_5CH=CH$	21	16	64
$C_6H_5CH_2$	7	32	40
CH_3	7	34	52
C_2H_5	7	47	45

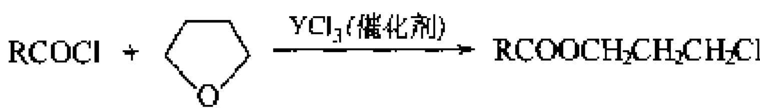
① 反应条件：Cp_2YCl/RCOCl=1/1，室温，THF为溶剂。

② 分离产率，按RCOCl计算。

显然，4-氯代丁酯的生产说明在反应过程中同时发生了 THF 酰化开环，现场生成的 YCl_3 催化了这一酰化开环反应。为了验证这一设想，作者一方面用 DME（二甲氧基乙烷）代替 THF 作溶剂，的确只生成一种产物 1,5-二芳酰基环戊二烯[37]。另一方面，用 YCl_3 催化 THF 酰化开环反应，也得到很好结果，反应结果见表 10-28。

结果表明，YCl_3 是 THF 酰化开环的优良催化剂。但当 R 是芳基时，反应在室温进行很慢，需要加热到 65℃，这不同于表 10-27 的结果，可能是现场生成的 YCl_3 具有比较高的催化活性。Cp_2YCl 本身也可能是一种活性高于 YCl_3 的催化剂。

表 10-28 YCl_3 催化 THF 的酰化开环反应①



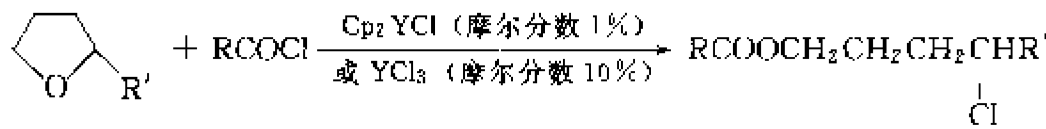
酰氯(RCOCl)中的 R	反应温度/℃	反应时间/h	产率②/%
C_6H_5	65	18	99
p-ClC_6H_4	65	49	85
o-BrC_6H_4	65	10	89
CH_3	室温	24	86
C_2H_5	室温	24	82

① YCl_3 用量为 10%（摩尔分数），THF 本身亦作为溶剂。

② 分离产率按酰氯计算。

五原子环醚或 2-位取代五原子环醚在氯化稀土金属或二茂稀土金属氯化物催化下都能发生酰化开环，并且具有高度区域选择性，在 2-位 C-O 之间断裂，分别生成一级或二级氯代酯[38]。但二氧六环、乙醚和二甲氧基乙烷不发生类似反应。重稀土金属氯化物的活性高于轻稀土金属。Cp_2YCl 的活性比 YCl_3 高 10 倍以上。断裂反应在 CH_2Cl_2 中很好地进行，但在 CH_3CN 中不发生反应。结果见表 10-29。

表 10-29 稀土金属化合物催化环醚高区域选择性酰化开环反应①



RCOCl	R'	催化剂	反应温度/℃	反应时间/h	产率②/%
PhCOCl	H	YCl_3	65	18	99
PhCOCl	H	$LaCl_3$	65	25	15
PhCOCl	H	Cp_2YCl③	65	16	98
CH_3COCl	CH_3	YCl_3	25	24	88
PhCOCl	CH_3	YCl_3	65	24	98
CH_3COCl	CH_3OCH_2	YCl_3	25	24	30
PhCOCl	CH_3OCH_2	YCl_3	25	24	85
CH_3COCl	$AcOCH_2$	YCl_3	25	24	69
PhCOCl	$AcOCH_2$	YCl_3	25	24	100

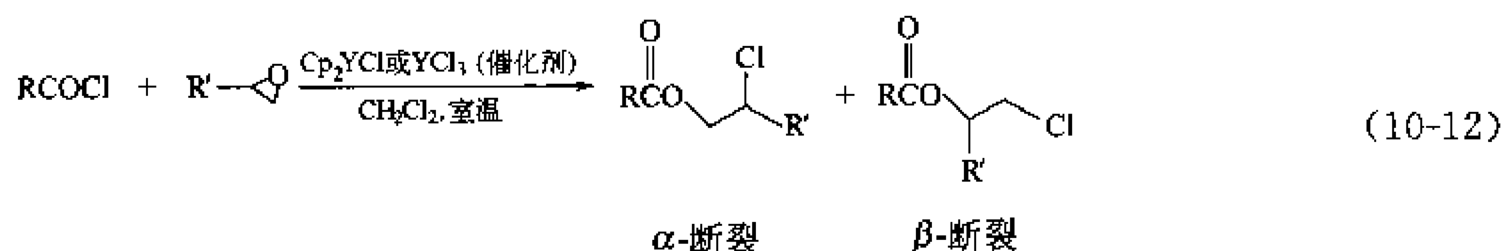
① $LnCl_3$ 用量为 10%（摩尔分数）。

② 分离率。

③ 1%（摩尔分数）。

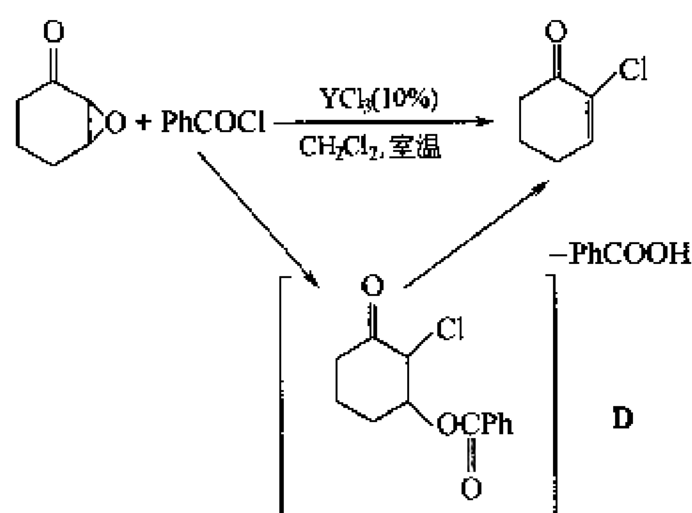
(3) YCl_3 及 Cp_2YCl 催化的环氧化合物的酰化开环反应[39]　Cp_2YCl 和 YCl_3 同样是环氧化合物区域选择性酰化开环的有效催化剂。环氧化合物和酰氯在温和条件下，在催化量

Cp_2YCl 或 YCl_3 存在下反应，高产率、高区域选择性生成氯代酯[52]。环氧化合物上的取代基明显影响断裂方式，苯基环氧化合物有利于 α-断裂，而烷基环氧化合物有利于 β-断裂，氯甲氧基环氧化合物只生成 β-断裂产物，环己基环氧化合物高立体选择性断裂，导致只生成反式氯代酯。Cp_2YCl 与 YCl_3 催化行为相似，但 YCl_3 的催化活性较 Cp_2YCl 低[式(10-12)]。



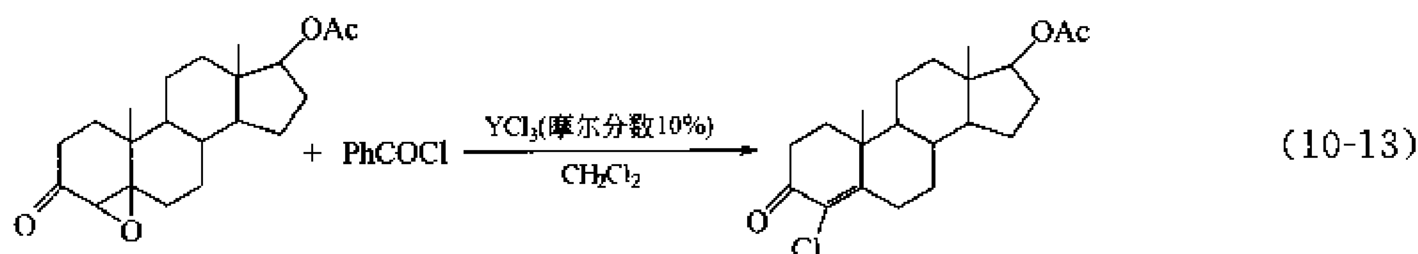
(10-12)

有趣的是 α,β-环己酮环氧化合物在 YCl_3 催化下与苯甲酰氯反应，生成的不是所期待的通常酰化断裂产物，而是 2-氯-α,β-环己烯酮。反应可能首先还是生成酰化断裂产物（中间体 **D**），然后发生消除反应，导致生成氯代烯酮，见图式 10-4。



图式 10-4 α,β-环己酮环氧化合物在 YCl_3 催化下与苯甲酰氯的反应

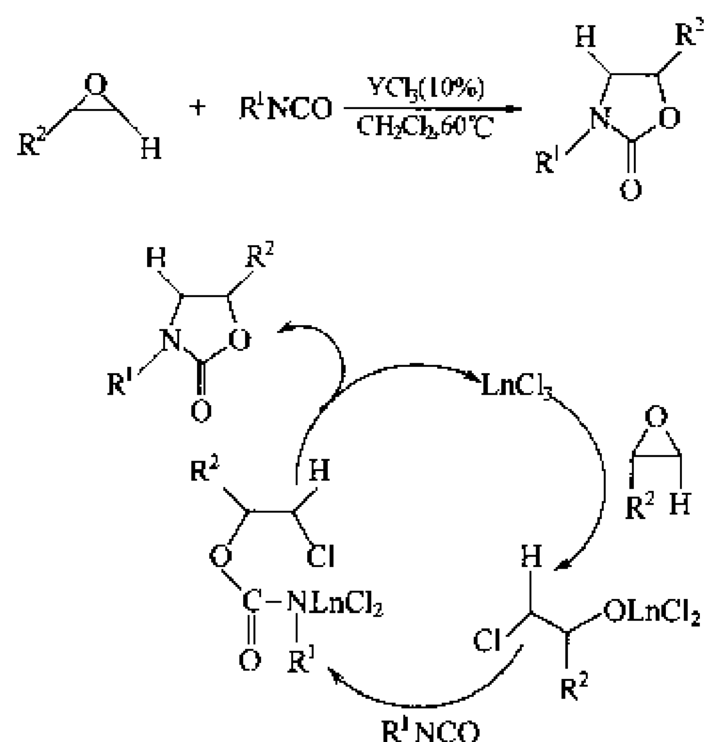
如果在 α-位上有甲基取代，消除反应得到抑制，就得到正常的酰化断裂产物。在甾体化合物中，消除反应同样进行，得到与此类似的消除产物，说明该消除反应具有一定的普遍性。该反应[见式(10-13)]也许可以为合成 α-氯代-α,β-烯酮提供一种方便的新方法。



(10-13)

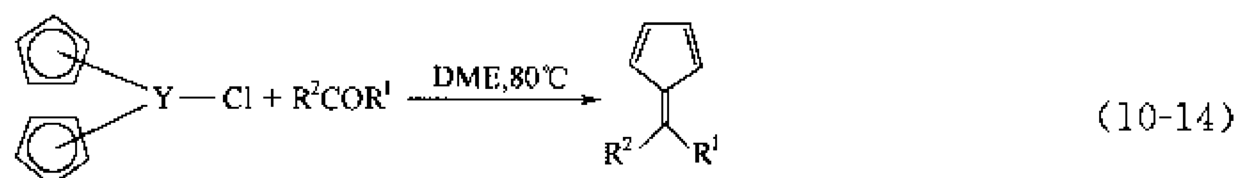
(4) YCl_3 催化的环氧化合物与异氰酸酯的环加成反应[40] 噁唑烷酮在药物和高聚物材料中有广泛的应用，因而需要发展一种方便的合成方法。作者用稀土金属氯化物催化环氧化合物与异氰酸酯进行环加成，能方便、高产率地得到噁唑烷酮。随着取代基 R^1、R^2 的不同，产物的产率为 92%～99%。可能的反应机制如图式 10-5 所示。

另外，Cp_2YCl 除可以作为 Lewis 酸作催化剂使用外，作者在研究中还首次发现当 Cp_2YCl 与亲电试剂醛或酮反应时，Cp-Ln π 键发生断裂反应，以高的产率生成富烯衍生物[41]。由于反应在中性和温和条件下进行，且产率极高，Smith 认为这是高产率合成富烯的简便新方法[42a]。例如 6 位单取代富烯用传统的化学方法是不容易合成的[42b]，用作者的方



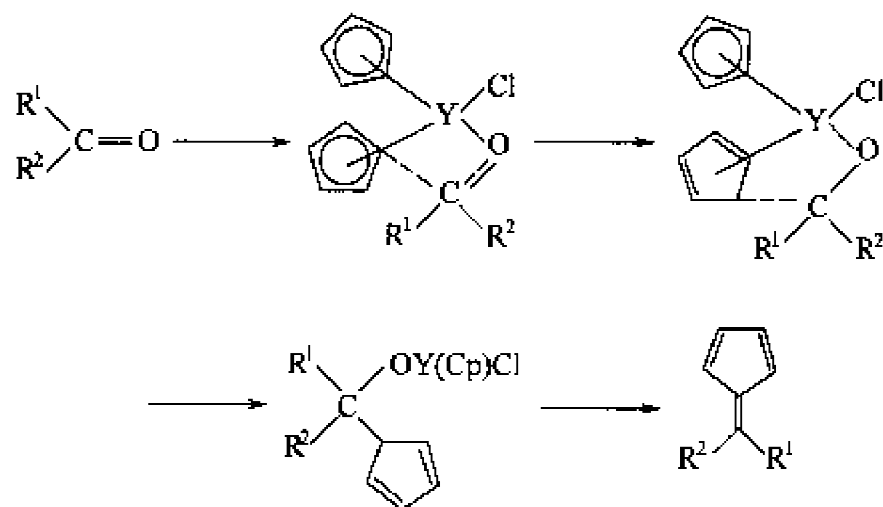
图式 10-5 环氧化合物与异氰酸酯加成反应的可能催化循环途径

法产率高达 60%～70%，见式(10-14)。



(10-14)

反应的途径是经过连续地配位、亲电进攻和消除反应，如图式 10-6。



图式 10-6 从 Cp_2YCl 生成富烯的途径

(5) $Ln(O^iPr)_3$ 催化的醛、胺、三甲硅腈三组分缩合反应[43] 双官能团的 α-氨基腈具有双重反应性能，被广泛应用于有机合成之中。通过研究发现，以 $La(O^iPr)_3$ 为催化剂，醛、仲胺、三甲硅腈三组分可以进行缩合反应，生成 α-氨基腈，而对于传统的 Lewis 酸如 $ZnCl_2$、$SnCl_2$ 等则不能催化该反应。表 10-30 给出了反应结果。

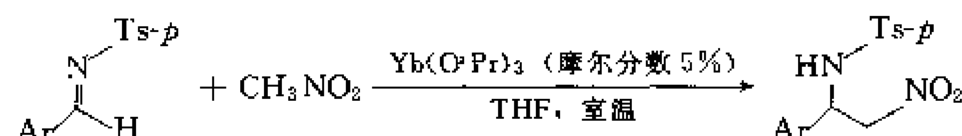
(6) $Ln(O^iPr)_3$ 催化的 Nitro-Mannich 反应[44] Nitro-Mannich 反应的产物为 β-硝基胺，而 β-硝基胺可以进行多种转化生成有用的合成切块，如 α-氨基酸、1,2-二胺等。通过研究发现，$Ln(O^iPr)_3$ 能有效地催化硝基甲烷与亚胺的 Nitro-Mannich 反应，$Yb(O^iPr)_3$ 催化效能最好，一些反应结果列于表 10-31 中。

表 10-30 $Ln(O^iPr)_3$ 催化的醛、仲胺、三甲硅腈三组分缩合反应



R	R^1	R^2	反应时间/h	产率/%
Ph	$PhCH_2$	$PhCH_2$	10	78
PhCH=CH	$PhCH_2$	$PhCH_2$	10	81
p-$CH_3OC_6H_4$	$PhCH_2$	$PhCH_2$	15	72
p-BrC_6H_4	$PhCH_2$	$PhCH_2$	8	82
2-吡啶	$PhCH_2$	$PhCH_2$	8	65
Ph	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_2CH$	15	45
$(CH_3)_2CH$	$PhCH_2$	$PhCH_2$	15	痕量
Ph	$PhCH_2$	CH_3	10	71
p-BrC_6H_4	$PhCH_2$	CH_3	10	76

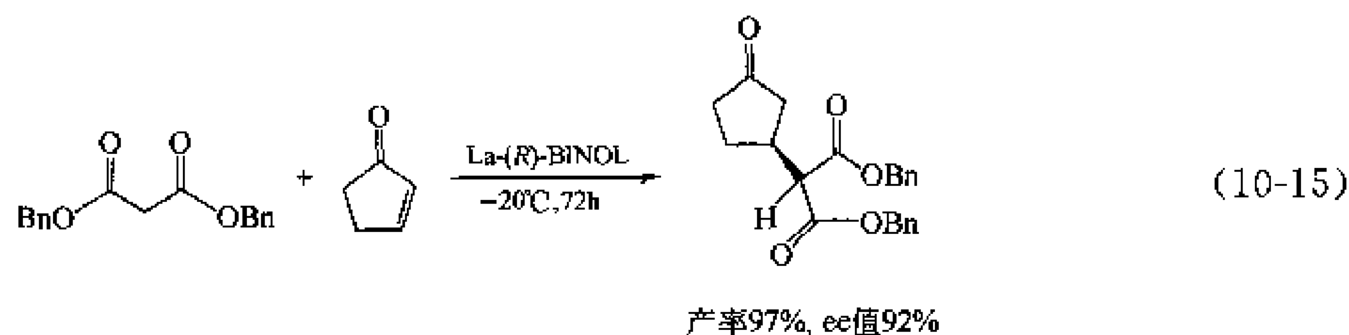
表 10-31 $Ln(O^iPr)_3$ 催化的磺酰基亚胺的 Nitro-Mannich 反应



Ar	产率/%	Ar	产率/%
Ph	100	1-$C_{10}H_7$	81
2-$CH_3OC_6H_4$	95	4-ClC_6H_4	92
4-$CH_3OC_6H_4$	95	4-$NO_2C_6H_4$	92
4-$CH_3C_6H_4$	91		

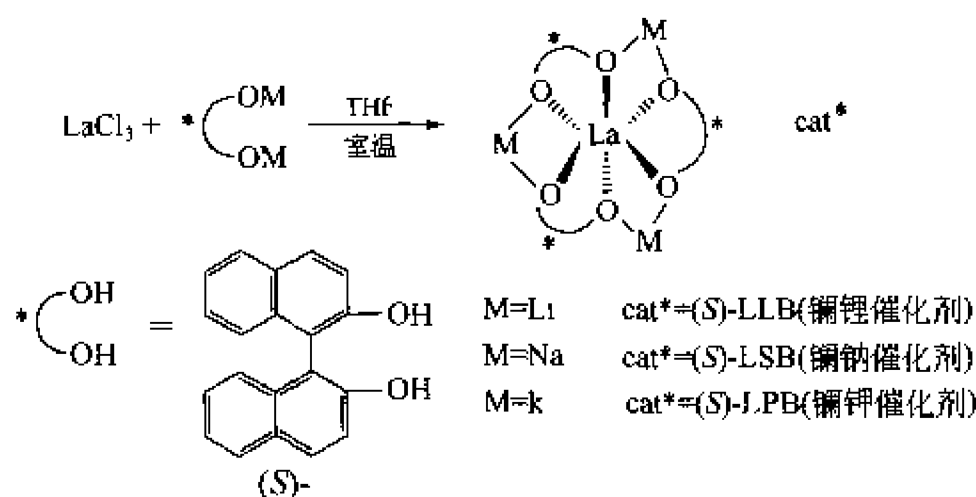
10.4 稀土金属烷氧基化合物催化的不对称有机反应

在稀土烷氧基化合物中，稀土金属离子具有 Lewis 酸性，能与羰基配位而活化底物；同时，烷氧基离子可以作为 Lewis 碱摄取质子，这就使烷氧基稀土金属化合物具有二重性。M. Shibasaki 小组利用稀土金属烷氧基化合物这一特性，采用手性烷氧基稀土金属化合物作为催化剂，成功地实现了它们催化的不对称 Michael 加成反应。催化剂由联萘二酚（BINOL）在 THF 中质子解三异丙氧基镧制得[45]，[式(10-15)]。

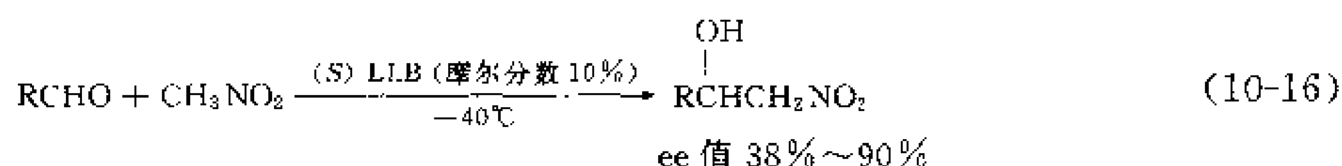


(10-15)

他们又利用 BINOL 刚性二元酚手性配体的配位化学特性，制得含碱金属离子的异核双金属手性催化剂（图式 10-7）。用此催化剂实现了催化的不对称 Nitroaldol 反应（Henry 反应）[46]以及其他一系列不对称催化合成反应[47~52][式(10-16)]。



图式 10-7 含碱金属离子的异核双金属手性催化剂的合成

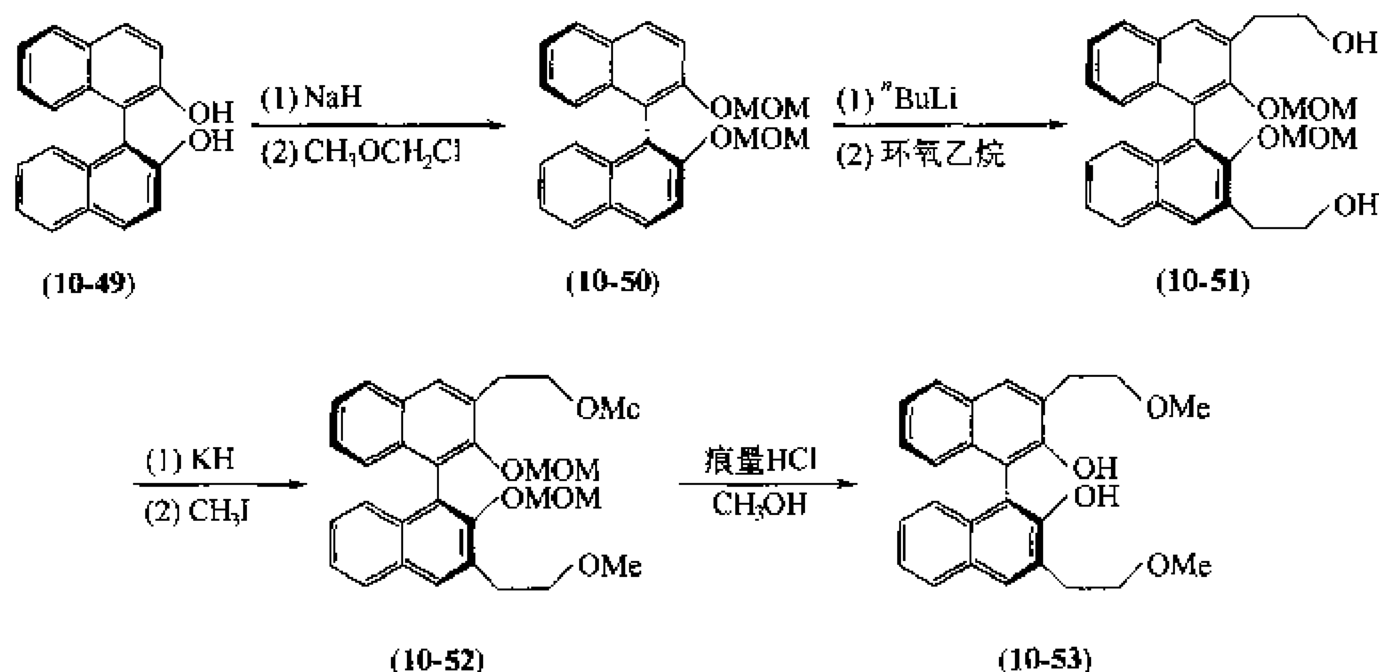


$$RCHO + CH_3NO_2 \xrightarrow[-40℃]{(S)\text{-LLB (摩尔分数 }10\%)} RCH(OH)CH_2NO_2 \qquad (10\text{-}16)$$

ee 值 38%～90%

在作者的研究中，设计合成了一系列 3,3′-取代、6,6′-取代的联萘二酚配体，并以相应的稀土金属配合物为催化剂，研究了一系列不对称有机反应。

(1) 不对称醛的硅氰化反应[53] 化学家们认为，多齿手性配体可与中心金属离子结合得更牢固，尽管空间拥挤程度的增加有可能使催化活性下降，但更有利于增加构型的刚性和稳定性，从而提高立体选择性。稀土金属离子半径较大，具有高配位数和亲氧的特点，多齿配体更能满足稀土金属配位化学的要求，从而提高对映选择性。通过调控配位饱和度，又能不降低催化剂的催化活性。基于这一设想，作者对手性配体 BINOL 进行修饰，在萘环的 3,3′-位引入甲基乙基，合成得到一种四齿配体 (S)-3,3′-二(甲氧乙基)-1,1′-二-2-萘酚[化合物(S)-(**10-53**)](图式 10-8)。

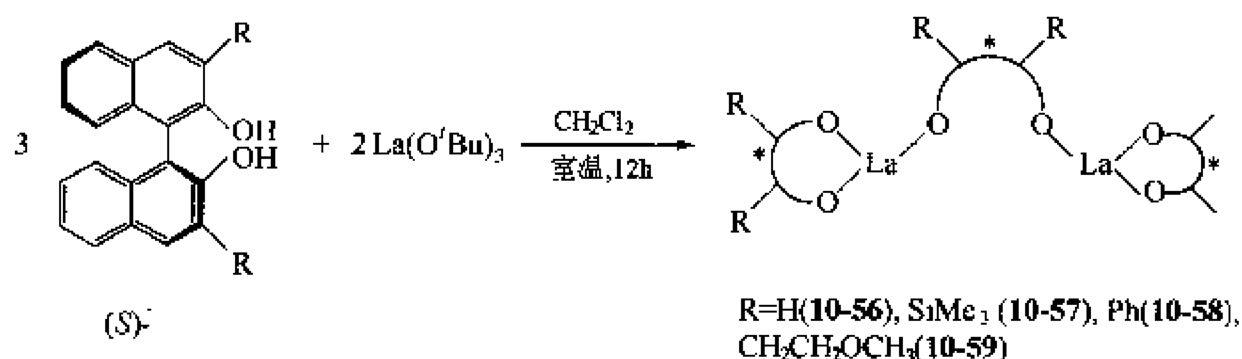


图式 10-8 化合物(**10-53**)的制备

以(S)-1,1′-二-2-萘酚［化合物(**10-49**)］为起始原料，用氢化钠摄氢后与甲基氯甲基醚反应，以 90%的产率引入导引基团 MOM(CH_2OCH_3)，制得化合物(**10-50**)。采用导引的邻位金属化反应，制得(**10-50**)的双锂盐。对环氧乙烷开环，制得化合物(**10-51**)，产率 56%。(**10-51**)中的羟基经碘甲烷醚化，然后在微酸条件下脱保护基(MOM)而得化合物(**10-53**)，总产率 40%。(**10-53**)是一种无色棱柱状结晶，在一个不对称环境中存在一个半独立分子，

萘环的二面角是 72°，小于联萘二酚的相应值(82°)。甲氧基中氧原子和羟基的氢原子之间存在分子内氢键，它提示生成稀土金属催化剂时，中心金属与氧原子之间能形成分子内配位键。

为了研究 3,3′-位的取代基效应，还按照文献方法合成了另外两种手性配体，3,3′-双(三甲基硅基)-BINOL[化合物(**10-54**)][54]和 3,3′-双(苯基)-BINOL[化合物(**10-55**)][55]。改进文献已报道的催化剂制备方法，将 1.5eq (**10-49**)、1.5eq (**10-53**)、1.5eq (**10-54**)和 1.5eq(**10-55**) 四种配体分别与 $La(O^tBu)_3$ 在二氯甲烷中进行质子解反应，然后减压抽干，制备得到四种碱金属游离的光学活性镧催化剂，如图式 10-9。



图式 10-9　四种碱金属游离的光学活性镧催化剂的合成

所制得的催化剂可能是一种双核的二聚体结构。它们都能催化苯甲醛的硅氰化加成反应。催化剂的活性和对映选择性可通过所用溶剂的供电子和接受电子的能力进行调节，四氢呋喃作溶剂生成外消旋产物，二氯甲烷最有利于反应的对映选择性。一系列醛的不对称硅氰化反应都顺利地被上述四种光学活性镧催化剂催化，反应结果列于表 10-32，最高 ee 值达 73%。

表 10-32　催化剂对醛硅氰化反应对映选择性的影响

$$RCHO + Me_3SiCN \xrightarrow[CH_2Cl_2, -78^\circ C, 10h]{\text{Chiral La 催化剂 (摩尔分数10\%)}} \text{R-CH(OH)CN}$$

R	催化剂①	产率/%	ee 值②/%(构型③)
Ph	(**10-56**)	81	49 (S)
	(**10-57**)	86	36 (S)
	(**10-58**)	84	32 (S)
	(**10-59**)	77	71 (S)
p-$CH_3C_6H_4$	(**10-56**)	79	58 (S)
	(**10-57**)	83	40 (S)
	(**10-58**)	82	34 (S)
	(**10-59**)	80	73 (S)
p-$CH_3OC_6H_4$	(**10-59**)	56	63 (S)
$PhCH_2CH_2$	(**10-56**)	82	52 (S)
	(**10-57**)	85	27 (S)
	(**10-58**)	87	19 (S)
	(**10-59**)	80	66 (S)
p-ClC_6H_4	(**10-56**)	83	23 (S)
	(**10-57**)	92	7 (S)
	(**10-58**)	85	11 (S)
	(**10-59**)	82	48 (S)
c-C_6H_{11}	(**10-59**)	76	54 (S)

① 用改进的方法制备催化剂。

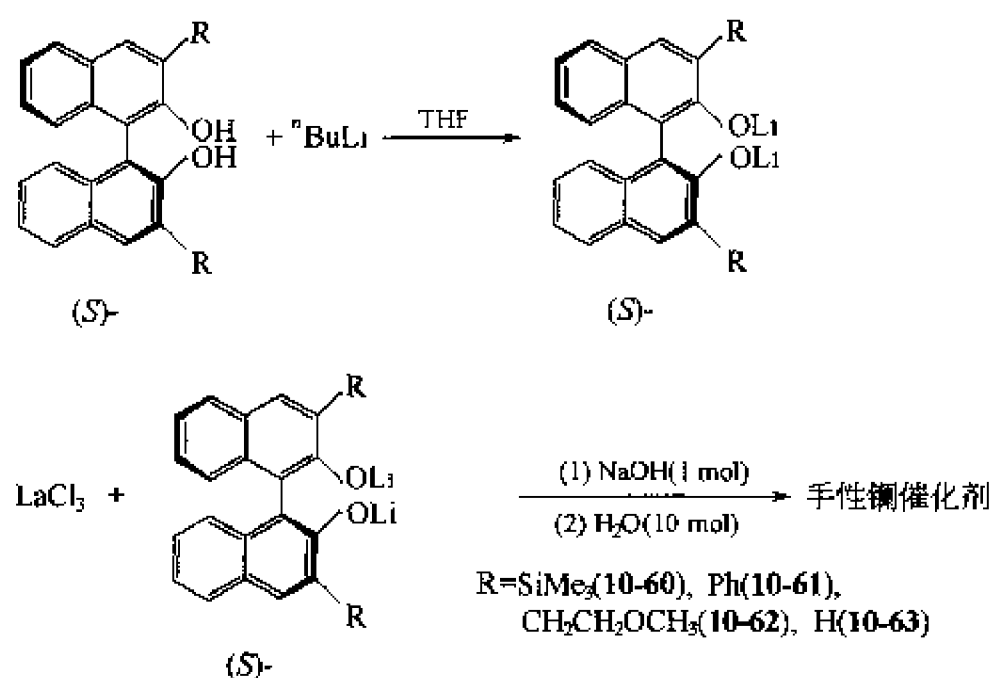
② 通过相应的 MTPA 酯的 ^1H NMR 测得 ee 值。

③ 通过旋光法和与相应的文献值比较确定产物绝对构型。

芳香醛和脂肪醛都能顺利地进行硅氰化反应，产物具有高的产率和中等程度的对映选择性。配体的取代基对醛的不对称硅氰化反应结果具有重要影响，比较催化剂(**10-56**)、(**10-57**)、(**10-58**)和(**10-59**) 的结果明显看出这点。立体位阻配体，如 3,3′-二(三甲基硅基)BINOL 和 3,3′-二苯基 BINOL 催化剂催化此反应生成 α-羟基腈的对映选择性低于简单的 BINOL。正如所希望的那样，从四齿配体(**10-53**)即(*S*)-二(甲氧乙基)BINOL 所制备的手性催化剂(**10-59**)，催化反应所生成的产物具有 48%～73% ee 值，远高于简单 BINOL 催化剂催化生成产物的相应值 (23%～58%)。BINOL 的 3,3′-位被立体位阻基团取代，对反应的对映选择性产生负效应，这与主族元素及 d 区过渡金属催化剂情况正好相反。可能是镧系金属离子与配体的作用主要是静电作用，它使立体因素在决定镧系金属配合物的结构和反应性能方面起着极其重要的作用。由于 La^{3+} 具有大的离子半径，配体立体位阻增加使催化剂中的 M-O 键变长，使不对称空间松散，结果使不对称诱导效应降低。相反，邻位取代基中的氧原子与镧离子配位是有益的，能产生一个有利的立体环境，改善不对称诱导。催化剂 (**10-59**) 中存在 M-O 分子内配位键已被红外光谱和 ^1H NMR 所证实。

因此，用手性联萘二酚和修饰过的手性联萘二酚烷氧基镧作催化剂，首次实现了稀土金属化合物催化的三甲基硅腈对醛的对映选择性加成。发现 3,3′-位取代基明显影响对映选择性，新手性配体 3,3′-二(甲氧乙基)BINOL 不但优于位阻取代的 BINOL，而且也优于简单的 BINOL，以极高的产率和 73% ee 值生成(S)-α-羟基腈产物。

(2) 不对称 Nitroaldol 反应[56]　作者按 Shibasaki 的方法从上述四种手性配体制备得到四种光学活性的异核双金属催化剂，镧锂催化剂(S)-LLB，如图式 10-10 所示。



图式 10-10　四种光学活性的异核双金属催化剂的合成

反应过程中水的作用可能是它与 $LaCl_3$ 配位，加速 $LaCl_3$ 与联萘二酚锂或与 NaOH 的反应。同时某些水分子配位到光学活性镧-锂催化剂上，从而改善镧-锂配合物的不对称环境。

上述四种催化剂(**10-60**)、(**10-61**)、(**10-62**)和(**10-63**)催化 Nitroaldol 反应，都显示出较高的催化活性，反应结果列于表 10-33。无论是芳香醛还是脂肪醛，产物都有较高的产率。对芳香醛而言，对硝基苯甲醛的活性较高，对甲基苯甲醛的活性较低，这种取代基效应符合一般的亲核加成反应规律。比较催化剂的对映选择性，发现催化剂(**10-62**)的效果较好，不但优于 $SiMe_3$ 和苯基取代的 BINOL，而且优于未修饰的 BINOL。3,3′-含杂原子取代基，通

过分子内配位键的形成强化了配体与中心金属之间的作用，从而提高了反应的不对称选择性。这与在催化硅氰化反应中所观察到的取代基效应是一致的。

表 10-33 醛和硝基甲烷催化不对称反应



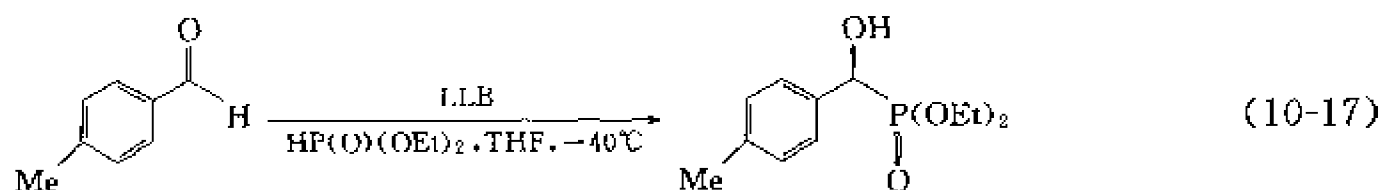
醛	催化剂	产率/%	ee值①/%（构型②）
PhCHO	**(10-60)**	85	31(*R*)
	(10-61)	79	43(*R*)
	(10-62)	72	67(*R*)
	(10-63)	78(81)③	36(38)③
p-$NO_2C_6H_4CHO$	**(10-60)**	90	18
	(10-61)	86	32
	(10-62)	82	79
	(10-63)	84	63
p-$CH_3C_6H_4CHO$	**(10-60)**	78	6
	(10-61)	71	24
	(10-62)	67	62
	(10-63)	74	54
$PhCH_2CH_2CHO$	**(10-60)**	80	0
	(10-61)	83	55(*R*)
	(10-62)	76	82(*R*)
	(10-63)	(79)③	(73)③
c-$C_6H_{11}CHO$	**(10-61)**	92	64
	(10-62)	86	88
	(10-63)	(91)③	(90)③

① 通过相应的 MTPA 酯的 ^1H NMR 测得 ee 值。

② 通过与文献中已知旋光比较确定产物绝对构型。

③ 括号中的产率和 ee 值是文献值。

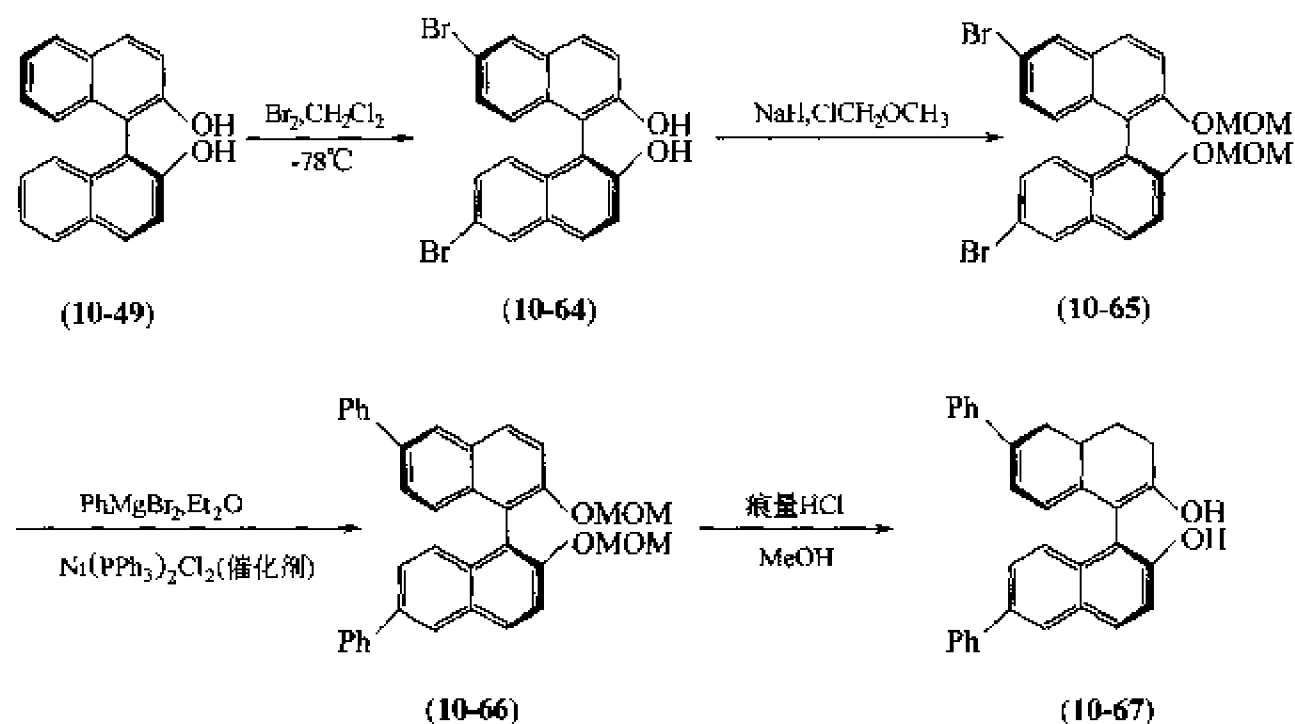
(3) 醛的氢膦酰化反应　光学活性的 α-羟基或 α-氨基膦酸是 α-羟基或 α-氨基碳酸的类似物，是一类具有重要生理活性的化合物，但其催化的不对称合成却一直是有机合成的难题。最近，Shibuya 小组[57]和 Spilling 小组[58]分别利用 Shibasaki 的烷氧基稀土金属催化体系实现了芳香醛的不对称氢膦酰化反应（hydrophosphonylation），取得中等程度的对映选择性。后来，M. Shibasaki 用（*R*)-LLB 催化剂，产物的值有明显提高，为 55%～90%[59]［式(10-17)］。



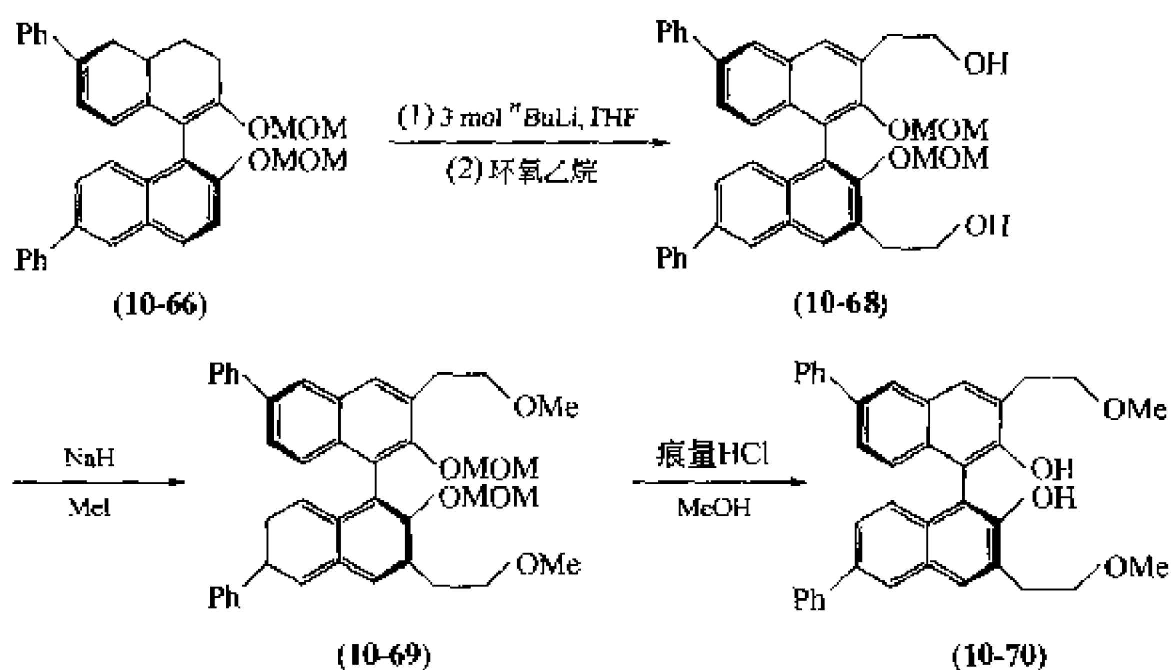
(10-17)

为了研究在醛的不对称膦酰化反应中手性配体的取代基效应，笔者用邻位锂导向和 Ni^{2+} 催化偶联反应，方便、高产率地合成了另外两个新的手性多取代联萘二酚配体。一个是光学活性的(*S*)-6,6′-二苯基 BINOL(**10-67**)，总产率 65%，ee 值>99%。合成路线如图式 10-11。以(**10-66**) 作起始原料，用类似于制备(**10-53**)的合成途径，包括起始的锂化和环氧乙烷开环，经三步合成得到(S)-3,3′-双(2-甲氧乙基)-6,6′-二苯基-1,1′-双-2-萘酚(**10-70**)，总产率

较好（49.1%），反应如图式 10-12 所示。(**10-70**)具有 99% ee 值，说明在合成过程中未发生外消旋化。

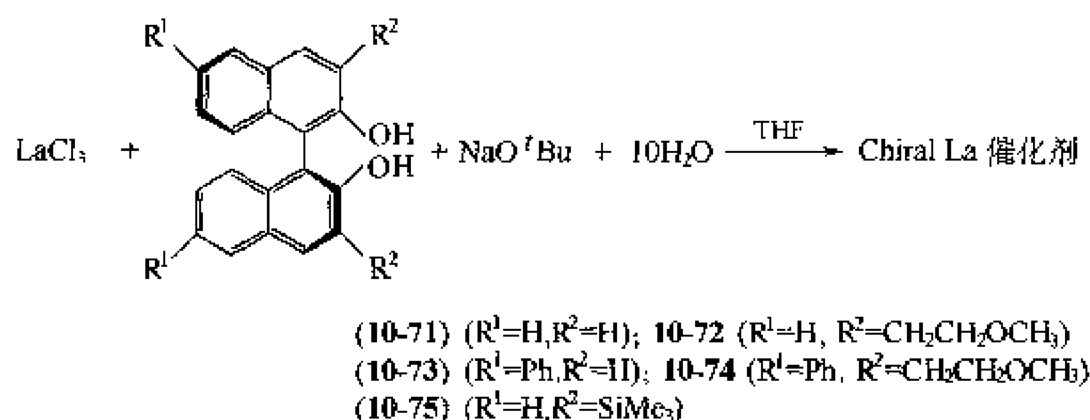


图式 10-11　(*S*)-6,6'-二苯基 BINOL 的合成路线



图式 10-12　化合物(**10-70**)的合成

光学活性镧催化剂制备按图式 10-13 进行。首先将修饰过的 BINOL 制成烷氧基锂，加到 $LaCl_3$/THF 溶液中去，再加入叔丁醇钠和水，在室温搅拌过夜。



图式 10-13　光学活性镧催化剂的制备

以苯甲醛或对甲基苯甲醛为底物，用上述 5 种光学活性镧催化剂分别催化它们的氢膦酰化反应，结果见表 10-34。产物的产率都很高，说明催化剂的活性都很好。但产物的 ee 值差别十分大，催化剂(**10-73**)给出最好的对映选择性，而催化剂(**10-75**)催化结果生成外消旋物。

表 10-34　芳香醛和亚磷酸酯的催化不对称反应

$$HP(O)(OEt)_2 + R\text{-}C_6H_4\text{-}CHO \xrightarrow[\text{THF}, -40^\circ C, 15h]{\text{手性镧催化剂(摩尔分数 20\%)}} R\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{*}{C}H(OH)\text{-}P(O)(OEt)_2$$

序号	醛	催化剂	产率/%	ee值/%
1	PhCHO	(**10-71**)	92	20(21)①
2	PhCHO	(**10-72**)	83	21
3	PhCHO	(**10-73**)	82	39
4	PhCHO	(**10-74**)	87	38
5	PhCHO	(**10-75**)	93	0
6	p-$CH_3C_6H_4CHO$	(**10-71**)	93	55(58)①
7	p-$CH_3C_6H_4CHO$	(**10-72**)	89	53
8	p-$CH_3C_6H_4CHO$	(**10-73**)	93	69
9	p-$CH_3C_6H_4CHO$	(**10-74**)	89	62
10	p-$CH_3C_6H_4CHO$	(**10-75**)	92	0

① 括号内数值为文献值。

在此反应中 BINOL 配体也存在着明显的取代基效应，但不在 3,3′-位，而在 6,6′-位，6,6′-位二苯基取代给出最好的立体选择性[60,61]。并且 3,3′-双甲氧乙基取代 BINOL 与 6,6′-二苯基取代不存在叠加效应（见表 10-34 序号 4 和 9），一系列醛的氢膦酰化反应都证明了这一明显的取代基效应（表 10-35）。非共轭脂肪醛以很好的产率生成相应的 α-羟基膦酸酯，但没有任何光学诱导（序号 7）。然而，芳香醛和共轭醛给出较好的对映选择性（35%～74% ee 值）。从脂肪醛得到外消旋产物，指出底物羰基和镧的有效配位及催化剂中两个萘环和底物 π 体系之间的 π-π 作用在获得高不对称诱导方面起着重大作用。苯基取代在 BINOL 的 6,6′-位，可能是通过电子效应影响催化剂（**10-73**）的 Lewis 酸性，导致最好的不对称诱导。

表 10-35　醛与亚磷酸酯的催化不对称反应

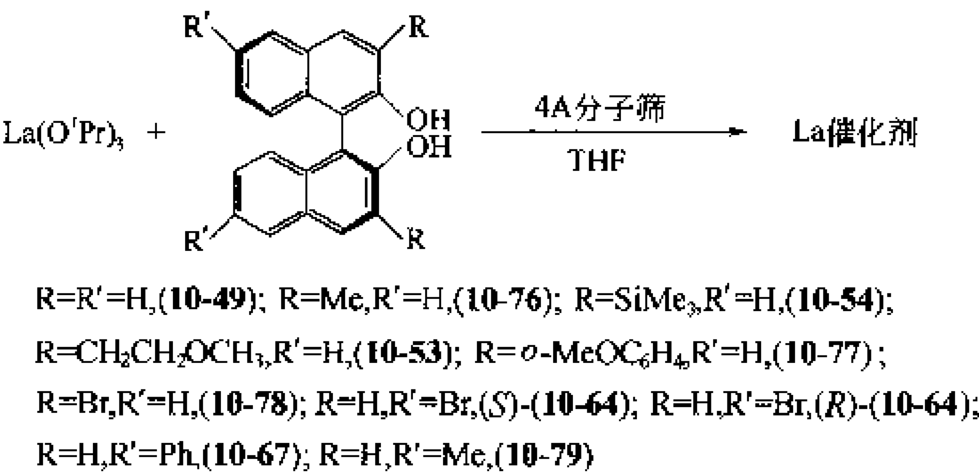
$$RCHO + HP(O)(OEt)_2 \xrightarrow[\text{THF}]{\text{Chiral 催化剂}} RCH(OH)\text{—}P(O)(OEt)_2$$

序号	醛	反应温度/℃	产率/%	ee值/%
1	PhCHO	−40	82	39
2	p-$CH_3C_6H_4CHO$	−40	93	69
3	p-$CH_3OC_6H_4CHO$	−78	89	74
4	p-ClC_6H_4CHO	−40	95	52
5	PhCH═CHCHO	−20	78	41
6	1-萘基甲醛	−40	80	35
7	$PhCH_2CH_2CHO$	−40	75	0

(4) α,β-不饱和酮的不对称催化环氧化反应　在过去的几年里，α,β-不饱和酮的不对称催化环氧化反应，受到化学家们的广泛关注。其中，Shibasaki 小组发现 $La(O^iPr)_3$ 与(*R*)

(+)-1,1'-2-联萘二酚等当量反应得到的催化剂，在4A分子筛存在下，可以不对称催化一系列反式烯酮[62]。采用此种催化剂，以CMHP氢过氧化异丙苯（cumene hydroperoxide）为氧化剂，查耳酮以93%的产率和83%ee值被环氧化。对于脂肪α,β-烯酮，镱催化剂表现出最好的选择性。他们也研究了水对反应的影响。另外，Inanaga[63]等人发现，向反应体系中加入三苯基氧化膦可以使反应的ee值增加到96%。但是，这使得反应体系变为多组分体系，使反应条件变得复杂。

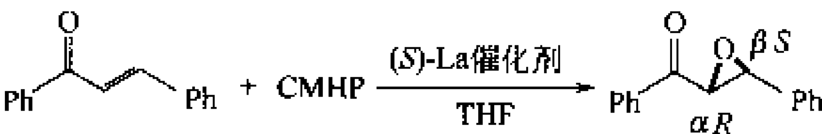
为了筛选出对α,β-不饱和酮环氧化更好的配体，作者研究了下列一系列手性配体对于查耳酮环氧化反应的催化诱导效果。催化剂的制备方法为：手性配体与等当量的$La(O^iPr)_3$在4A分子筛存在下，以THF为溶剂作用得到含有催化活性物种的悬浮液，如图式10-14所示，反应的结果列于表10-36[64]。



R=R'=H,(**10-49**); R=Me,R'=H,(**10-76**); R=SiMe₃,R'=H,(**10-54**);
R=CH₂CH₂OCH₃,R'=H,(**10-53**); R=*o*-MeOC₆H₄,R'=H,(**10-77**);
R=Br,R'=H,(**10-78**); R=H,R'=Br,(*S*)-(**10-64**); R=H,R'=Br,(*R*)-(**10-64**);
R=H,R'=Ph,(**10-67**); R=H,R'=Me,(**10-79**)

图式10-14 手性联萘二酚衍生物镧催化剂的制备

表10-36 不同手性镧催化剂催化的查耳酮环氧化反应结果



配 体	产率①/%	ee值②/%	配 体	产率①/%	ee值②/%
(*S*)-(**10-49**)	90	82	(*S*)-(**10-78**)	33	14
(*S*)-(**10-76**)	65	8	(*S*)-(**10-64**)	93	92③
(*S*)-(**10-54**)	75	22	(*R*)-(**10-64**)	92	92④
(*S*)-(**10-53**)	82	65	(*S*)-(**10-67**)	90	86
(*S*)-(**10-77**)	86	26	(*S*)-(**10-79**)	81	75

① 反应条件：$La(O^iPr)_3$ 5%（摩尔分数），室温，THF，8h。

② 分离后的环氧化物产率，未观察到顺式产物，经OD手性柱HPLC分析。

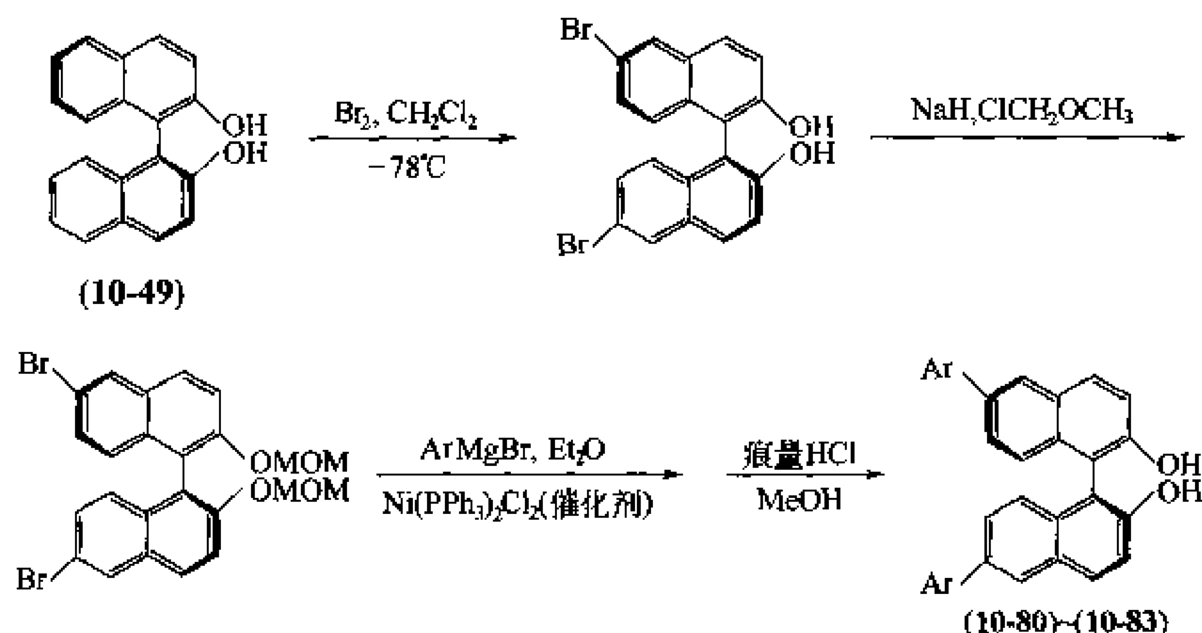
③ $[\alpha]_{589}^{20}=-230.2$（c 0.73，$CHCl_3$）。

④ $[\alpha]_{589}^{20}=+229.6$（c 0.71，$CHCl_3$）。

研究结果表明，在联萘二酚3,3'-位上的大体积的取代基降低反应的选择性。配体（**10-64**）和（**10-67**）表现出比联萘二酚及3,3'-位取代的联萘二酚更好的不对称诱导效果。这主要是由于电子效应引起的，6,6'-位的Br及Ph基团能够在金属周围产生更优良的配位环境，从而提高了不对称诱导效果。为了证实这一点，作者又合成了6,6'-二甲基取代的配体（S）-（**10-79**）。如预期的一样，表现出低的选择性。另外，发现由TADDOL、Salen和Pybox配体所生成的镧催化剂对此反应没有催化活性。

作者又合成了6,6'-位其他芳基取代的联萘二酚配体，如图式10-15所示，它们的总产

率列于表 10-37 中，并以镱为催化中心金属，对这些配体的诱导效果进行了研究，结果见表 10-38[65]。

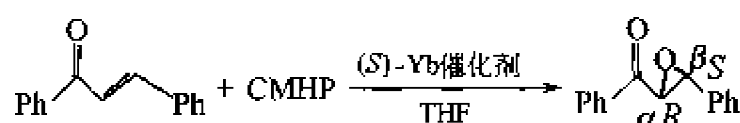


图式 10-15　6,6′-位其他芳基取代的联萘二酚配体的合成

表 10-37　合成配体(S)(10-67)、(10-80)～(10-83)得到的总产率

配体(Ar)	产率/%	配体(Ar)	产率/%
(10-67) (Ph)	71	**(10-82)**(p-$CF_3C_6H_4$)	67
(10-80)(p-MeC_6H_4)	64	**(10-83)**(1-萘基)	33
(10-81)(p-$MeOC_6H_4$)	45		

表 10-38　不同配体对 $Yb(O^iPr)_3$ 催化查耳酮不对称环氧化反应的诱导效果



配体	产率/%	ee 值①/%	配体	产率/%	ee 值①/%
(S)-**(10-49)**	95	44	(S)-**(10-67)**	91	93⑤
(S)-**(10-64)**	76	62	(S)-**(10-80)**	78	70
(S)-**(10-67)**	91	95	(S)-**(10-81)**	86	83
(S)-**(10-67)**	90	95②	(S)-**(10-82)**	88	89
(S)-**(10-67)**	90	95③	(S)-**(10-83)**	84	63
(S)-**(10-67)**	91	97④			

① 反应条件：$Yb(O^iPr)_3$ 5%（摩尔分数），室温，THF，8h。

② 经 OD 手性柱 HPLC 分析。

③ 经一次实验结束后的再生配体。

④ 使用配体 (R)-**(10-67)**，4.0℃，36 h。

⑤ 使用 TBHP 代替 CMHP。

结果表明，在 6,6′-位引入芳基取代基可以明显地提高反应的对映选择性，其中 (S)-**(10-67)** 表现出最好的选择性，在室温下高达 95%ee 值。

作者采用镧催化剂，以 6,6′-二苯基取代的联萘二酚为配体，对烯酮不对称环氧化反应的溶剂效应进行了研究[66]，结果列于表 10-39 中。从中可以看出无论对于产物的产率还是选择性，THF 是最合适的溶剂。

表 10-39 查耳酮不对称环氧化反应的溶剂效应①

溶剂	温度/℃	时间/h	过氧化物	产率/%	ee值①②/%
THF	20	8	TBHP	76	78
THF	20	8	CMHP	94	86
THF	20	8	CMHP	93	86③
THF	0	8	CMHP	91	89
THF	−20	8	CMHP	90	93
THF	25	8	CMHP	91	86④
$C_6H_5CH_3$	25	8	CMHP	86	70
Et_2O	25	10	CMHP	88	69
CH_2Cl_2	25	8	CMHP	83	52
CH_3CN	25	10	CMHP	80	41

① 使用 OD 手性柱经 HPLC 分析。

② 确定产物绝对构型(αR, βS)。

③ 重复使用配体(S)-10-67。

④ 使用配体(R)-67。

作者以 6,6′-位溴代及苯基取代的联萘二酚的手性配体，对于不同稀土金属元素的催化诱导性能进行了研究，结果列于表 10-40 中。从表中可以看出，金属 La、Gd 及 Yb 所形成的催化剂，不但表现出高的立体选择性，同时也具有高的催化活性。另外，作者采用 Shibasaki 报道的方法合成催化剂，即向体系中加 4.5mol 的水，但令人失望的是反应的选择性没有任何提高。

表 10-40 不同稀土金属烷氧基化合物对查耳酮环氧化反应的影响①

PhC(O)CH=CHPh + ROOH —镧催化剂(摩尔分数5%), THF→ 环氧化产物

手性配体	$Ln(O^iPr)_3$	产率②/%	ee值/%	手性配体	$Ln(O^iPr)_3$	产率②/%	ee值/%
(S)-(**10-64**)	Sc	15	62	(S)-(**10-64**)	La	86	94⑤
(S)-(**10-67**)	Sc	11	54	(S)-(**10-67**)	La	91	86
(S)-(**10-64**)	Ho	82	90	(S)-(**10-64**)	Gd	89	92
(S)-(**10-67**)	Ho	79	81	(S)-(**10-67**)	Gd	95	95
(S)-(**10-64**)	Dy	74	82	(S)-(**10-67**)	Gd	95	95③
(S)-(**10-67**)	Dy	61	92	(S)-(**10-67**)	Gd	91	86④
(S)-(**10-64**)	Sm	89	90	(S)-(**10-64**)	Yb	81	62
(S)-(**10-67**)	Sm	93	90	(S)-(**10-67**)	Yb	91	95
(S)-(**10-64**)	La	93	92				

① 反应条件：$Ln(O^iPr)_3$ 5%（摩尔分数），配体/Ln=1∶1，CMHP 作氧化剂。

② 分离后的环氧化物产率，未观察到顺式产物。

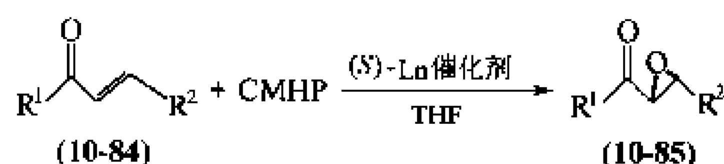
③ 0℃，24h。

④ 使用配体(R)-10-67。

⑤ 使用 TBHP 代替 CMHP。

以手性 La、Gd 及 Yb 配合物为催化剂，采用最优化反应条件，作者对一系列其他的 α，β-不饱和烯酮底物的环氧化反应进行了研究，反应结果列于表 10-41 中。从表中可以看出，所有芳基取代的 α,β-不饱和烯酮都表现出好的反应活性及高的不对称选择性。值得注意的是 β-苯基上的取代基团如 p-Cl、p-MeO、p-Me 及 o-MeO 对产物的 ee 值没有明显影响。

表 10-41　α,β-不饱和烯酮的不对称催化环氧化反应

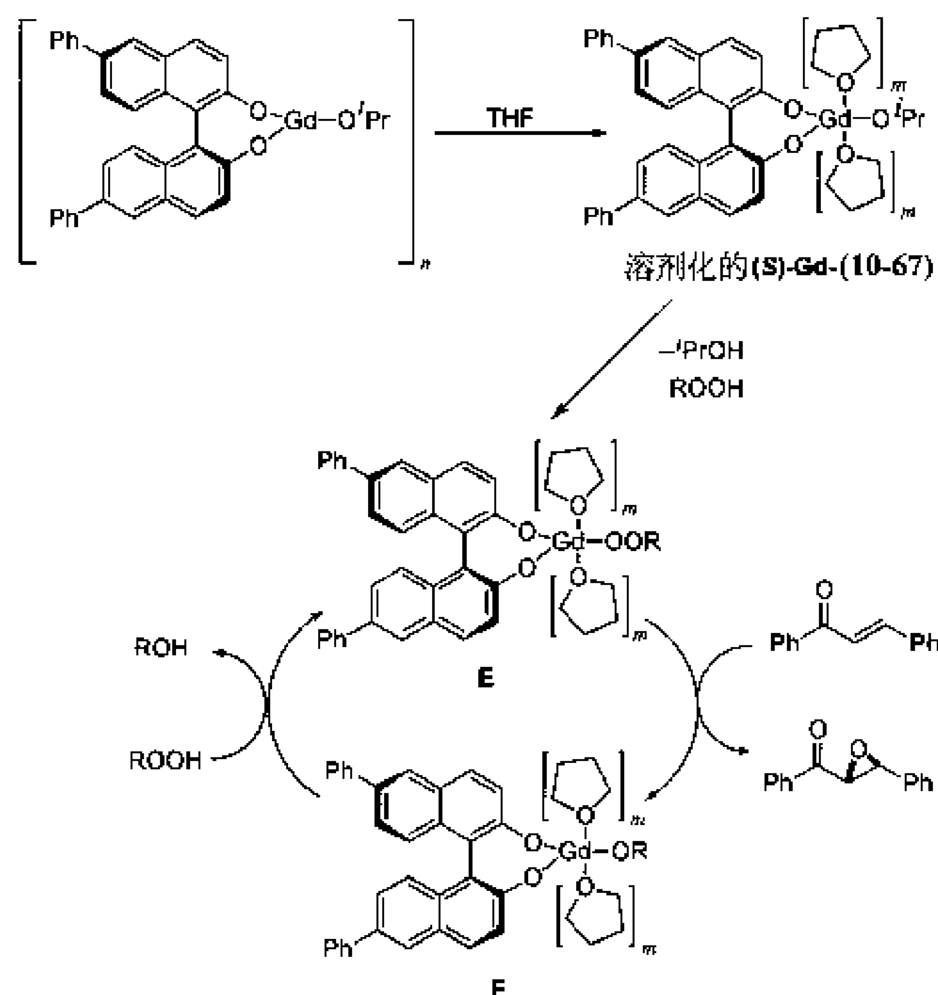


烯　酮	催化剂	产率/%	ee 值/%
R^1 =R^2 =Ph	La-(**10-64**)	93	92
R^1 =R^2 =Ph	La-(**10-64**)	86	94①
R^1 =Ph, R^2 =4-MeC_6H_4	La-(**10-64**)	88	86
R^1 =Ph, R^2 =4-$MeOC_6H_4$	La-(**10-64**)	86	82
R^1 =Ph, R^2 =4-ClC_6H_4	La-(**10-64**)	91	87
R^1 =Ph, R^2 =2-$MeOC_6H_4$	La-(**10-64**)	88	81
R^1 =Ph, R^2 =1-$C_{10}H_7$	La-(**10-64**)	89	84
R^1 =R^2 =Ph	Gd-(**10-67**)	95	95
R^1 =Ph, R^2 =4-MeC_6H_4	Gd-(**10-67**)	83	93
R^1 =Ph, R^2 =4-$MeOC_6H_4$	Gd-(**10-67**)	85	91
R^1 =Ph, R^2 =4-ClC_6H_4	Gd-(**10-67**)	85	94
R^1 =Ph, R^2 =2-$MeOC_6H_4$	Gd-(**10-67**)	81	92
R^1 =2-$MOMOC_6H_4$, R^2 =Ph	Gd-(**10-67**)	85	73
R^1 =^{i}Pr, R^2 =Ph	Gd-(**10-67**)	82	82
R^1 =R^2 =Ph	Yb-(**10-67**)	95	95
R^1 =Ph, R^2 =4-MeC_6H_4	Yb-(**10-67**)	83	54
R^1 =Ph, R^2 =4-$MeOC_6H_4$	Yb-(**10-67**)	85	54
R^1 =Ph, R^2 =4-ClC_6H_4	Yb-(**10-67**)	85	53
R^1 =Ph, R^2 =2-$MeOC_6H_4$	Yb-(**10-67**)	81	66
R^1 =Ph, R^2 =$CH_3CH_2CH_2$	Yb-(**10-67**)	85	38
R^1 =2-$MOMOC_6H_4$, R^2 =Ph	Yb-(**10-67**)	88	47

①0℃，24h。

作者对催化剂 Ga-(**10-67**) 进行了波谱分析，FAB 质谱给出了大于分子离子峰的质谱峰，表明催化剂的结构可能是聚合体。红外谱图中显示出了苯环及异丙氧基的特征吸收，但 ^{1}H NMR 和^{13}C NMR 谱图不太清晰。

作者认为反应的机理可能如图式 10-16。



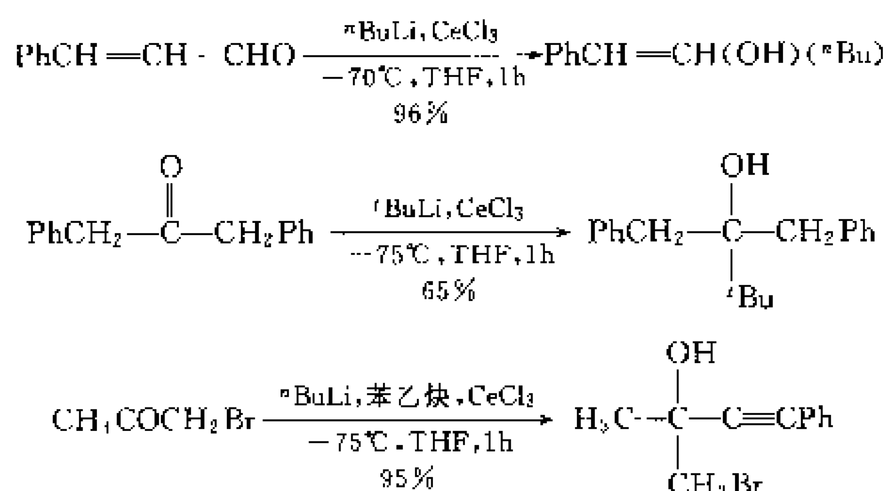
图式 10-16　α,β-不饱和烯酮的不对称催化环氧化反应机理

聚合态的催化剂溶解于 THF 后，转变为 THF 溶剂化的单体 Gd-（**10-67**），Gd-（**10-67**）与过氧醇反应，生成过氧化催化活性物种 **E**。査耳酮与 **E** 中的 Gd 配位，并被 **E** 氧化为环氧化合物，自身转化为烷氧化物 **F**，**F** 再与过氧醇反应，再生成 **E**，并进入下一个循环。

10.5 稀土金属烷基化试剂对(醛)羰基和亚氨基的高选择性加成反应

Ce 元素是发现最早、储量最丰富的稀土元素。在有机合成中很早就利用它的氧化性氧化一些有机分子。近年发现，有机铈具有弱的 Lewis 碱性和强的 Lewis 酸性，它在有机合成中的应用得到迅速发展。加之铈试剂的起始原料比其他稀土元素便宜、实际应用前景大，对它的研究远比其他镧系盐要多。

Imamoto 等[67]将锂试剂与 $CeCl_3$ 等摩尔比反应，得到的混合物体系被证明是某种铈试剂"$RCeCl_2$"；再与各种羰基化合物反应，发现其反应性和反应结果与锂试剂相比有很大不同，体系"$RCeCl_2$"碱性极低，它可以和易于发生烯醇化的酮进行加成反应。"$RCeCl_2$"与不饱和羰基化合物反应具有很高的加成选择性（图式 10-17）。



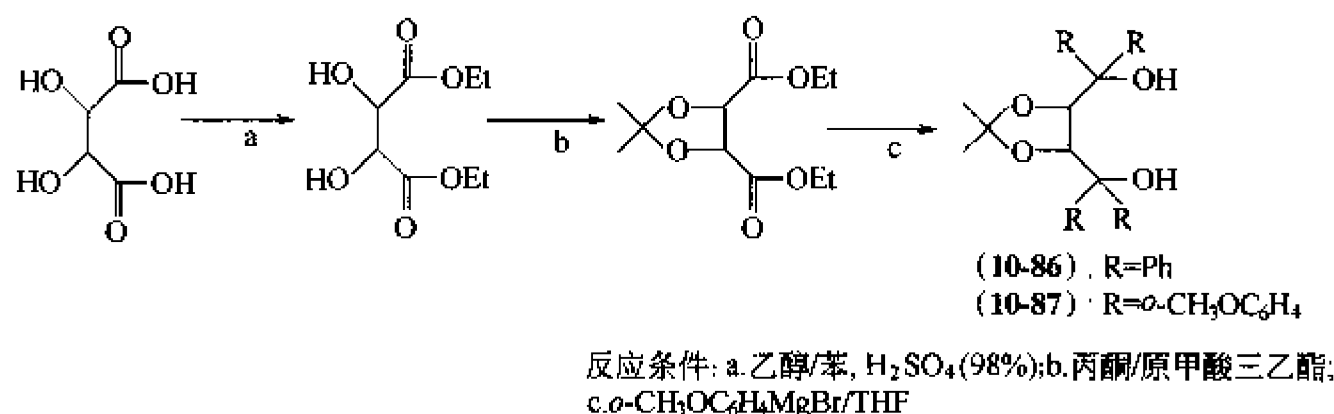
图式 10-17 "$RCeCl_2$"与醛及酮的反应

$RLi-CeCl_3$ 体系已在某些天然产物的全合成中得到应用[68,69]。最近 Imamoto 比较深入地研究了 $RMgCl-CeCl_3$ 体系与羰基化合物的加成反应，发现此体系能抑制单独使用 RMgCl 时出现的许多副反应，能有效地制备通常格氏试剂难以得到的叔醇。反应温度比 $RLi-CeCl_3$ 体系要温和。

(1) 烯丙基稀土金属试剂与醛的不对称加成反应[70] 光学纯高烯丙醇是一种可进行多种转化的合成中间体，两个官能团可以在相当大的范围内进行转化，生成相同手性的其他化合物。烯丙基金属有机试剂与醛的加成是合成高烯丙醇的常用方法之一。含手性配体的烯丙基钛、烯丙基锌试剂已广泛用于对羰基化合物的对映选择性加成反应，并取得了较高的立体选择性。但这些金属有机试剂与羰基化合物的加成过程中存在着烯醇化和还原的竞争反应。非手性的稀土金属试剂与羰基加成时几乎不存在这些副反应，因而作者设想在手性配体存在下用烯丙基稀土金属试剂与醛加成来合成光学活性高烯丙醇。

首先，作者参照文献[71,72]方法合成了手性配体 TDOL（$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-四芳基-二氧杂环戊烷-4,5-二甲醇）（图式 10-18）。然后制备手性烯丙基稀土金属有机试剂。通过光学纯手性配体（*R*)-BINOL、(*R*)-3,3'-二甲基 BINOL、(+)-$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-四苯基-二氧杂环戊烷-4,5-二甲醇（**10-86**）和合成的新手性配体（+)-$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-四(*o*-甲氧基苯基)-二氧杂环戊烷-4,5-二甲

醇（**10-87**）与烯丙基稀土金属化合物作用。控制烯丙基氯化镁与手性二醇的比例为 2.8∶1 是重要的，以保证烯丙基格氏试剂反应完全，因为过剩的格氏试剂将与醛反应生产消旋的高烯丙醇。



(**10-86**)，R=Ph
(**10-87**)，$R=o\text{-}CH_3OC_6H_4$

反应条件：a.乙醇/苯，H_2SO_4(98%)；b.丙酮/原甲酸三乙酯；c.$o\text{-}CH_3OC_6H_4MgBr$/THF

图式 10-18　手性配体(**10-86**)和(**10-87**)的合成

研究了多种醛与烯丙基稀土金属试剂在不同条件下的对映选择性加成反应，结果列于表 10-42。

表 10-42　手性烯丙基试剂对醛的不对称烯丙基化反应

$$RCHO \xrightarrow{LnX_3+ClMgCH_2CH=CH_2+Chiral\ 配体} R\text{-}CH(OH)CH_2CH=CH_2$$

RCHO	LnX_3	反应温度/℃	配体	溶剂	产率①/%	ee值②③/%(构型)
Ph	$Yb(OTf)_3$	−100	(**10-86**)	THF	75	12(*R*)
Ph	$YbCl_3$	−100	(**10-86**)	THF	68	19(*R*)
Ph	$CeCl_3$④	−78	(**10-87**)	乙醚	74	38(*R*)
Ph	$CeCl_3$	−78	(**10-87**)	THF	65	24(*R*)
Ph	$CeCl_3$	−100	(**10-86**)	THF	56	31(*R*)
Ph	$CeCl_3$	−100	(**10-86**)	乙醚	68	37(*R*)
Ph	$CeCl_3$	−100	(**10-87**)	乙醚	67	44(*R*)
Ph	$CeCl_3$	−100	(**10-87**)	乙醚	71	54(*R*)⑤
对硝基苯基	$CeCl_3$	−100	(**10-87**)	乙醚	86	45(*R*)
1-萘基	$CeCl_3$	−100	(**10-87**)	乙醚	78	35(*R*)
环己基	$CeCl_3$	−100	(**10-87**)	乙醚	65	0

① 按醛计算产率。

② 通过比较旋光值确定光学产率和绝对构型。

③ 苯甲醛的加料时间为 0.5h。

④ 将 $CeCl_3\cdot 7H_2O$ 在 130～140℃/133.322Pa 下加热 2h 制得 $CeCl_3$。

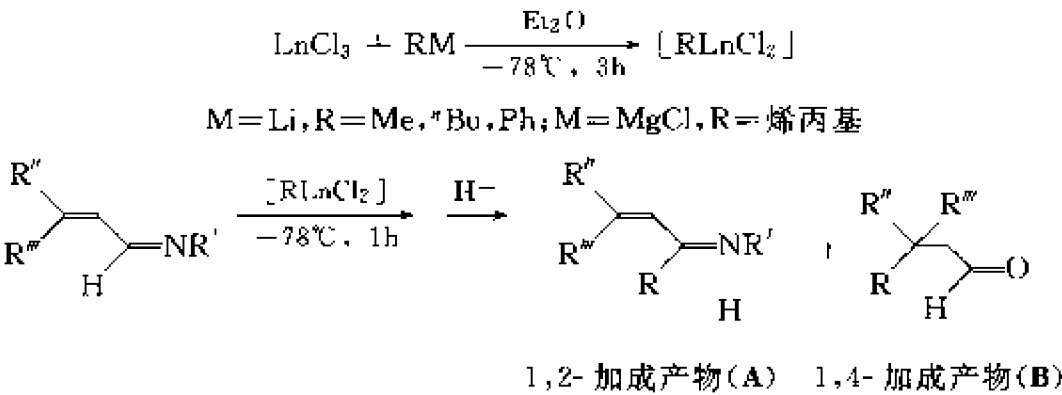
⑤ 加料时间 3h。

从表 10-42 可以看出，在所使用的溶剂中乙醚是最好的，明显优于 THF。因为稀土金属离子具有很强的亲氧性和不寻常的大配位环境，使得反应过渡态中含有溶剂分子，溶剂分子与配位体之间存在立体作用，不同溶剂分子产生不同的立体效应，影响金属离子周围的手性环境，导致产物的 ee 值不同，而表现出明显的溶剂效应。醛的加料速度越慢，越有利于对映选择性的提高。对所使用的稀土金属无机盐阴离子来说，氯离子优于三氟甲基磺酸根离子。镧系元素中前期元素铈给出较高 ee 值，而后期元素镱给出的 ee 值较低。这与文献报道过的在 Nitroaldol 反应中三氯化镧优于三氯化镱的结果相一致。联萘二酚和 3,3′-二甲基联萘二酚都给出消旋产物。相反，手性二醇(**10-86**)和(**10-87**)给出中等 ee 值和高产率。而且(**10-87**)的立体诱导效果要比(**10-86**)好，这可能由于(**10-87**)中苯基上甲氧基中的氧原子与中心稀土金属离子配位，有利于加强中心金属离子周围不对称立体环境，从而提高了对映选择

性。从芳香醛能以中等光学产率生产仲醇，但从脂肪醛只得到消旋产物。

(2) 稀土金属有机试剂与亚胺的加成反应　有机金属试剂对醛亚胺和酮亚胺的加成是合成二级胺和三级胺最直接的方法之一。然而由于两个方面的原因，产率常常不尽如人意，一是亚胺碳的亲电性较差；二是存在着竞争性的摄氢反应。对 N-烷基-α,β-不饱和亚胺来说，除产率偏低外，还存在着区域选择性差的问题。如与锂试剂、镁试剂主要进行 1,4-加成反应，得到羰基化合物，而不是胺类化合物[73]。需加 Me_3SiCl、Me_3SiOTf 等 Lewis 酸活化剂来改进亚胺的亲电加成反应[71,75]，但效果并不理想。

稀土金属有机试剂 [$RLnCl_2$] 碱性弱于相应的有机锂和有机镁试剂，避免了易于烯醇化或易与有机锂试发生的 M-X 交换反应，与 α,β-不饱和羰基化合物进行的区域专一的 1,2-加成[76]。稀土元素具有很强的亲氧性，易与亚胺中的氮原子配位，从而增强亚胺中的碳原子的亲电性，作者实现了 [$RLnCl_2$] 对 α,β-不饱和亚胺的区域选择性加成反应[77]，如图式 10-19，结果见表 10-43。



图式 10-19 [$RLnCl_2$] 的制备及对 α,β-不饱和亚胺的加成反应

表 10-43 稀土金属有机试剂与 N-烷基-α,β-不饱和亚胺的反应结果

R	$R'NH_2$	R″	R‴	产物比例(A/B)	总产率①/%
ⁿBu	环己胺	Ph	H	94/6	98
ⁿBu	乙胺	Ph	H	80/20	75
ⁿBu	正丙胺	Ph	H	83/17	81
ⁿBu	异丙胺	Ph	H	83/17	84
ⁿBu	(S) H_2N OMe	Ph	H	90/10 (95/5)②	92
Me	环己胺	Ph	H	92/8	94
Me	乙胺	Ph	H	75/25	73
Me	异丙胺	Ph	H	78/22	81
Me	(S) H_2N OMe	Ph	H	93/7 (72/28)②	98
烯丙基	环己胺	Ph	H	75/25	83
烯丙基	异丙胺	Ph	H	79/21	71
Ph	环己胺	Ph	H	40/60 (20/80)③	61(56)③
ⁿBu	环己胺	Me_2C=CH−CH_2CH_2	Me	100/0	46
ⁿBu	环己胺	Me	H		

① 分离产率，按亚胺计算。

② 用 ^1H NMR 测定 de 值。

③ 不加 $LaCl_3$ 的产物比例和总产率。

$LnCl_3$ 和等摩尔的烷基锂或烯丙基镁在－78℃或0℃反应，生成稀土金属有机试剂［$RLnCl_2$］，不分离直接用于N-烷基-α,β-不饱和亚胺反应，生成1,2-加成和1,4-加成产物的混合物。Ln^{3+}的离子半径强烈影响区域选择性，$LaCl_3$ 的1,2-加成产物高达94%，转化率接近定量。重稀土金属的区域选择性较差。用乙醚作为烷基锂的溶剂时，区域选择性比用正已烷要好。烷基锂试剂和烯丙基镁试剂均表现出较高的区域选择性，1,2-加成产物是主要产物，但却发现［$RLaCl_2$］中的R基团影响非对映选择性，从正丁基锂生成的［$^nBuLaCl_2$］与N-手性烷基-α,β-不饱和亚胺加成反应，显示很高的非对映选择性，de值高达90%，同时区域选择性也高达90%。用［$MeLaCl_2$］做烷基化试剂，同样的N-手性烷基-α,β-不饱和亚胺底物，de值只有44%，非对映选择性较低，但其区域选择性仍高达93%。［$PhLaCl_2$］的区域选择性与Me、^{n}Bu和烯丙基相反，1,4-加成为主要反应，1,2-加成的区域选择性只有40%。因此，作者发现的现场生成的稀土金属有机试剂［$RLaCl_2$］能够高区域选择性地对N-烷基-α,β-不饱和亚胺进行1,2-加成，为高区域选择性和高产率合成烯丙基胺提供了一条新合成路线。

10.6 展望

稀土金属化合物促进和催化的有机合成反应研究，是稀土金属有机化学很重要的分支。在不到20年的时间里，在这方面研究已取得了辉煌的成就，并将激发更多有机化学家的兴趣去探索扩展现有试剂在有机合成中的应用，发现新的稀土金属合成试剂，以及高选择性，特别是高立体选择性的有机合成反应。

$Ln(OTf)_3$ 催化的有机合成反应研究，将继续得到扩展，由于 $Ln(OTf)_3$ 具有在水相中仍保持较好的催化活性这一无可媲美的优势，所以以 $Ln(OTf)_3$ 为催化剂的水相有机合成方法研究将具有诱人的前景，因为这完全符合绿色化学发展趋势。

手性稀土金属配合物催化的不对称反应研究，已经有不少高选择性反应成功的例子，有目的设计多官能的手性配体与稀土金属配位，特别是 $Ln(OTf)_3$，去催化更多的有机合成反应，并取得高的不对称选择性，仍将受到化学家们的青睐。由于稀土金属离子与配体之间的作用主要是离子性，并且遵循软硬酸碱理论，所以在配体的微观调控方面，组合化学将是非常有价值的工具。随着越来越多的稀土化合物催化的高选择性的反应的实现，相信将有更多的高选择性不对称催化反应应用于有机全合成当中。另外，高分子负载的稀土金属催化剂催化的有机合成反应，将是另一个非常有前景的发展方向。

致谢 本项目是国家自然科学基金委员会“七五”和“八五”金属有机化学重大项目和“九五”金属有机化学重点项目的课题，连续多年受到资助，特此表示感谢。

参 考 文 献

1 (a) Imamoto T. Lanthanides in Organic Synthesis. London: Academic Press, 1994; (b) Kobayashi S. Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis. Berlin: Springer, 1999

2 (a) Bednarski M, Damishotsky S. J Am Chem Soc, 1983, 105: 3716; (b) Bednarski M, Maring C, Damishotsky S. Tetrahedron Lett, 1983, 24: 3451

3 Shibasaki M, Yoshikawa N. Chem Rev, 2002, 102: 2187

4 Evans D A, Nelson S G, Gagne M R, Muci A R. J Am Chem Soc, 1993, 115: 9800

5 Giardello M A, Conticello V P, Brard L, Gagne M R, Marks T J. J Am Chem Soc, 1994, 116: 10241

6 Fu P F, Brand L, Li Y, Marks T J. J Am Chem Soc, 1995, 117: 7157
7 Giardello M A, Yamamoto Y, Brard L. Marks T J. J Am Chem Soc. 1995, 117: 3476
8 Kobayashi S, Ishitani H. J Am Chem Soc, 1994, 116: 4083
9 Kobayashi S. Chem Lett, 1991: 2187
10 Kobayashi S, Sugiura M, Kitagawa H, Lam W W. Chem Rev, 2002, 102: 2227
11 Kobayashi S. Synlett, 1994: 689
12 Kobayashi S, Hachiya I, Takahori T, Araki M, Ishitani H. Tetrahedron Lett, 1992, 33: 6815
13 Kobayashi S. Hachiya I, Araki M, Ishitani M. Tetrahedron Lett, 1993, 3: 3755
14 Kawada A, Mitamura S, Kobayashi S. Synlett, 1994, 545
15 (a) Qian C, Huang T. Tetrahedron Lett, 1997, 38: 6721; (b) Chemtech. 1998, May, 4
16 Tarada M, Mikami K. Nakai T. Tetrahedron Lett, 1991, 32: 935
17 Johannaen M, Jorgensen K A. J Org Chem, 1995, 60: 5757
18 Pudovik A N. Chem Abstr, 1993, 47: 4300
19 Laschat S. Kunz H. Synthesis, 1992, 90
20 Zon J. Pol J Chem, 1981, 55: 643
21 Kobayashi S, Araki M, Ishitani H, Nagayama S. Chem Lett, 1995, 423
22 Shitani H I, Nagayama S, Kobayashi S. J Org Chem. 1996, 61: 1902
23 Cozzi P G, Simone B D, Ronchi A U. Tetrahedron Lett, 1996, 37: 1691
24 Kobayashi S, Nagayama S. J Org Chem, 1997, 62: 232
25 Qian C, Huang T. J Org Chem, 1998, 63: 4125
26 (a) Ma Y, Qian C, Wang L. Yang M. J Org Chem, 2000, 65: 3864; (b) Chen R. Qian C. Chin J Chem, 2002, 20: 427
27 (a) Ma Y. Qian C, Xie M, Sun J. Chin J Chem, 2000, 18: 3; (b) Chen R, Qian C. Syn Commun, 2002, 32: 2543
28 Ma Y, Qian C. Tetrahedron Lett, 2000, 41: 945
29 Qian C. Wang L. Tetrahedron, 2000, 56: 7193
30 Qian C, Wang L, Chen R. Chin J Chem, 2001, 19: 4
31 Qian C, Wang L. Tetrahedron Lett, 2000, 41: 2203
32 Qian C. Wang L. Tetrahedron: Asymmetry, 2000, 11: 2347
33 Kagan H B. Tetrahedron Lett, 1987, 28: 5513
34 Mine N, Fujiwara Y, Taniguchi H. Chem Lett, 1986, 357
35 Ma Y. Qian C, Xie M, Sun J. J Org Chem, 1999, 6: 6462
36 Qian C, Qiu A. Huang Y, Chen W. J Organomet Chem, 1991, 412: 53
37 钱长涛，邱爱能，朱敦明. 有机化学，1993, 13: 418
38 Qian C, Qiu A, Zhu D, Yang X. J Mol Cat, 1994, 87: 357
39 Qian C, Zhu D. Syn Comm, 1994, 24: 2203
40 Qian C. Zhu D. Synlett, 1994, 129
41 Qian C. Qiu A. Tetrahedron Lett, 1998, 29: 6931
42 (a) Smith M B. Compendium of Organic Synthetic Methods. John Wiley&Sons Ltd, 1992, Vol 7, 284; (b) Day J H. Chem Rev, 1953, 53: 167
43 Sun P, Qian C, Wang L, Chen R. Syn Commun, 2002, 32: 2973
44 Qian C, Cao F, Chen R. Tetrahedron Lett, 2001, 42: 1673
45 (a) Sasai H, Arai T, Shibasaki M. J Am Chem Soc, 1994, 116: 1571; (b) Sasai H, Arai T, Satow Y, Houk K N, Shibasaki M. J Am Chem Soc. 1995, 117: 6197
46 Sasai H, Suzuki T, Arai S, Arai T. Shibasaki M. J Am Chem Soc, 1992, 114: 4418
47 Sasai H, Suzuki T, Itoth N, Tanaka K, Date T, Okamura K, Shibasaki M. J Am Chem Soc, 1993, 115: 10372
48 Sasai H, Suzuki T. Shibasaki M. Tetrahedron Lett, 1993, 34: 855

49 Sasai H, Suzuki T, Itoth N, Shibasaki M. Tetrahedron Lett, 1993, 34: 851
50 Sasai H, Yamada Y, M A, Suzuki T, Shibasaki M. Tetrahedron, 1994, 50: 12313
51 Sasai H, Kim W-S, Suzuki T, Shibasaki M. Tetrahedron Lett, 1994, 35: 6123
52 Sasai H, Tokunaga T, Watanabe S, Suzuki T, Itoth N, Shibasaki M. J Org Chem, 1995, 60: 7388
53 Qian C, Zhu C, Huang T. J Chem Soc Perkin Trans I, 1998, 2131
54 Cox P J, Wang W, Snieckus V. Tetrahedron Lett, 1992, 33: 2253
55 Lingenfelter D S, Helgeson R C, Cram D J. J Org Chem, 1981, 46: 33
56 朱成建. 烷氧基稀土化合物的合成及其催化的有机化学反应研究: [理学博士论文]. 上海: 中国科学院上海有机化学研究所, 1996
57 Yokomatsu T, Yamagishi T, Shibuya S. Tetrahedron: Asymmetry. 1993, 4: 1783
58 Rath N P, Spilling C D. Tetrahedron Lett, 1994, 35: 227
59 Arai T, Bougauchi M, Sasai H, Shibasaki M. J Org Chem, 1996, 61: 2926
60 钱长涛, 黄太生. 分子催化, 1997, 11: 455
61 Qian C, Zhu C, Huang T. J Chem Soc Perkin Trans 1, 1998: 2097
62 Bougauchi M, Watanabe S, Arai T, Sasai H, Shibasaki M. J Am Chem Soc, 1997, 119:: 2329
63 Daikai K D, Kamaura M, Inanaga J. Tetrahedron Lett, 1998, 39: 7321
64 Chen R, Qian C, Johannens Vries G. Tetrahedron, 2001, 57: 9837
65 Chen R F, Qian C, Vries G. Tetrahedron Lett, 2001, 6919
66 Chen R F, Qian C, Vries G, Sun P P, Wang L M. Chin J Chem, 2001, 19: 1225
67 Imamoto T, Kusumoto T, Tawarayama Y, Sugiura Y, Mita Y, Hatanaka Y, Yokoyama M. J Org Chem, 1984, 49: 3904
68 Suzuki M, Kimura Y, Terashima S. Chem Lett, 1984, 1543
69 (a) Imamoto T, Takiyama N, Makamara K, Hatajima T, Famiya Y. J Am Chem Soc, 1989, 111: 4392; (b) Imamoto T, Takiyama N, Nakamura K. Tetrahedron Lett, 1985, 26: 4763
70 Qian C, Huang T. Chin J Chem, 1998, 16: 272
71 (a) Seebach D, Kalinowski H O, Bastani B, Grass G, Daum H, Dorr H, Duprrez N P, Ehrig V, Langer W, Nussler C, Oei H A, Schmidt M. Helv Chim Acta, 1977, 60: 301
72 Seebach D, Rheiner P B, Beck A K, Kuhule F N M, Jaun B. Polish J Chem, 1994, 68: 2397
73 Tomioka K, Inoue I, Shindo M, Koga K. Tetrahedron Lett, 1990, 31: 6681
74 (a) Golvin E W, McGarry D G. J Chem Soc Chem Commun, 1985, 539; (b) Gennori C, Venturini I M, Gislon G, Schimperma G. J Chem Soc Chem Commun, 1987, 227
75 (a) Brook M A, Jahangir Syn Comm, 1998, 18: 893; (b) Katrizky A R, Hong Q, Yang Z. J Org Chem, 1994, 59: 7947
76 Yamamoto Y, Asao N. Chem Rev, 1993, 93: 2207
77 Qian C, Huang T. J Organomet Chem, 1997, 548: 143

第 11 章　钐试剂在有机合成中的应用

11.1　引言

钐(Samarium，元素符号 Sm)，原子量 150.36，属于元素周期表镧系元素，是铈组稀土元素。钐的外层电子排布为 $4f^6 5s^2 5p^6 6s^2$，易失去电子生成+2、+3 价态，其中+3 是稳定价态。钐是一个活泼的金属元素，其第一离子化势为 5.64eV，$E^{\ominus}_{(aq)}$ $Sm^{3+}/Sm = -2.41V$，与金属镁相当。金属钐有金属光泽，在空气中较稳定，但是置于空气中放置过久，其金属光泽易失去。

三价钐的无机盐和氧化物在空气中十分稳定，其外观为黄色，如 Sm_2O_3、$SmCl_3$、SmI_3 等；但是二价钐的无机盐对空气及水非常敏感，常表现为深蓝色，如二碘化钐。

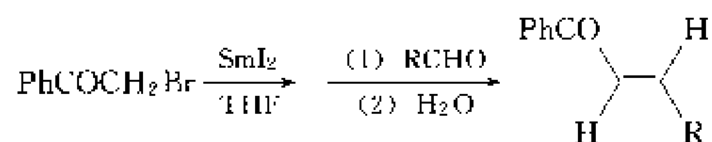
自从 1980 年 Kagan 把 SmI_2 引入到有机合成以来[1]，二碘化钐作为一种醚溶性的优良单电子转移试剂在有机合成中得到了非常广泛的应用。同时，二碘化钐的研究也进一步推动了化学家对其他钐试剂（如金属钐、三碘化钐以及有机钐试剂）应用于有机合成的研究，发现了一些新反应、新方法[2]。十余年来，作者等在国家自然科学基金委员会的大力资助下较系统地研究了各类钐试剂促进的有机反应，取得了一些有意义的结果，丰富了钐的反应化学。

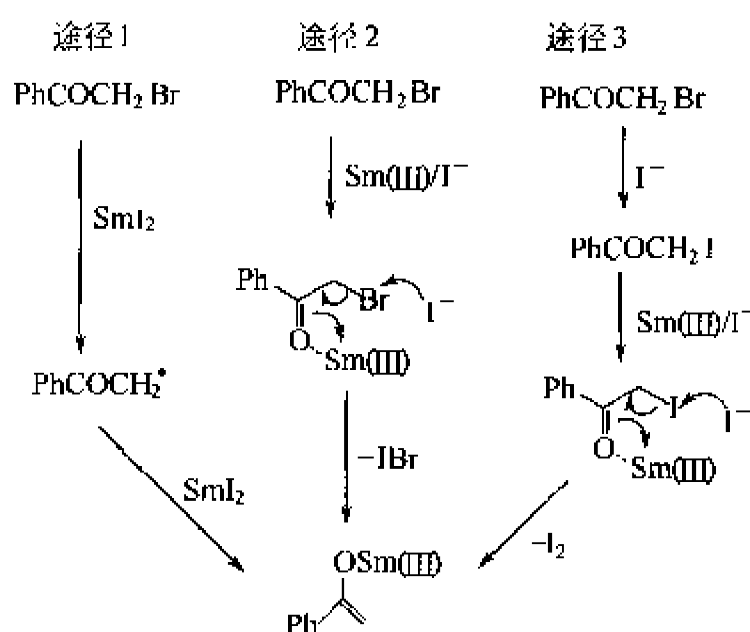
11.2　二碘化钐促进的有机反应研究

自从 Kagan 等首先将二碘化钐用于有机合成[1] 20 年来，经过各国有机合成化学家的努力，二碘化钐已迅速发展为广泛使用的还原剂、偶联剂[2]。另外，按照 Pearson 的软硬酸碱理论，镧系金属的三价离子是硬酸，介于 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 之间，所以能优先与硬碱（如氧）配位。这个亲氧性的特征有时能协同二价钐试剂在有机合成中的应用。二碘化钐具有较高的还原电位($E^{\ominus}_{(aq)}$ $Sm^{3+}/Sm^{2+} = -1.55V$)且能溶于有机溶剂，已被公认为“多才多艺”的单电子转移还原偶联试剂。2001 年 Steel 综述了镧系金属介入的有机合成新发展[3]，Krief 称二碘化钐为 Kagan 试剂[2f]。

11.2.1　二碘化钐促进的偶联反应研究

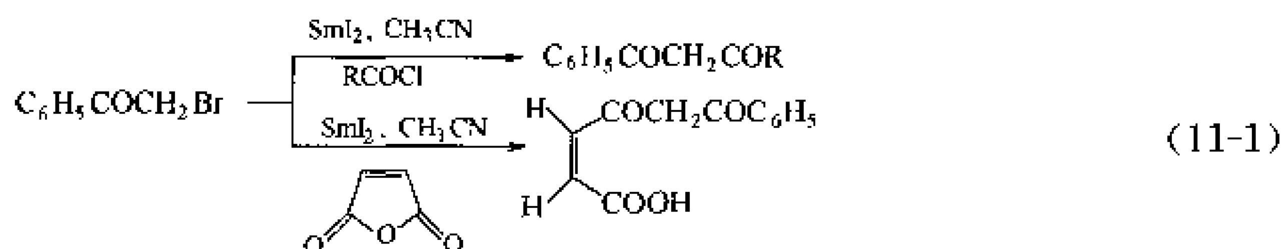
作者等曾经报道了二碘化钐作用下 α-卤代酮与醛之间的碳-碳键形成反应，高产率地制备了各种 α,β-不饱和酮[4]；并且提出了涉及 α-卤代酮同时与 Sm(Ⅱ)和 Sm(Ⅲ)/I^- 物种作用形成烯醇钐盐中间体的可能机理（其中途径 1、途径 2、途径 3 可能同时存在）[5]，见图式 11-1。





图式 11-1　α-卤代酮与碘化钐形成烯醇钐盐中间体的可能机理

类似地，二碘化钐能促进α-卤代酮与酰氯或酸酐反应形成1,3-二酮[6]［式(11-1)］。



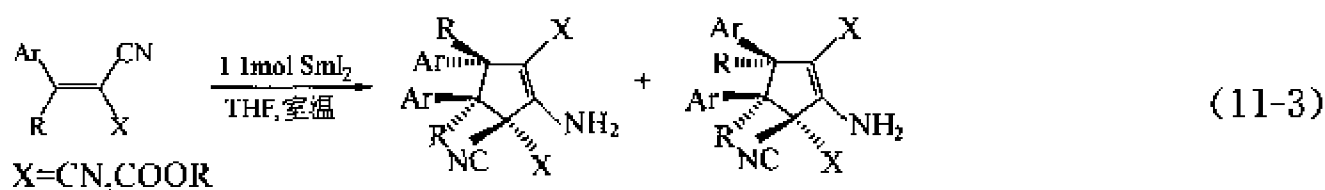
(11-1)

在金属钐存在和三氯化铬催化的条件下，二碘化钐促进偕二溴甲基芳基砜同脂肪族酮偶联成烯反应，提供了一条合成多取代的烷基烯基砜的简便方法[7]［式(11-2)］。



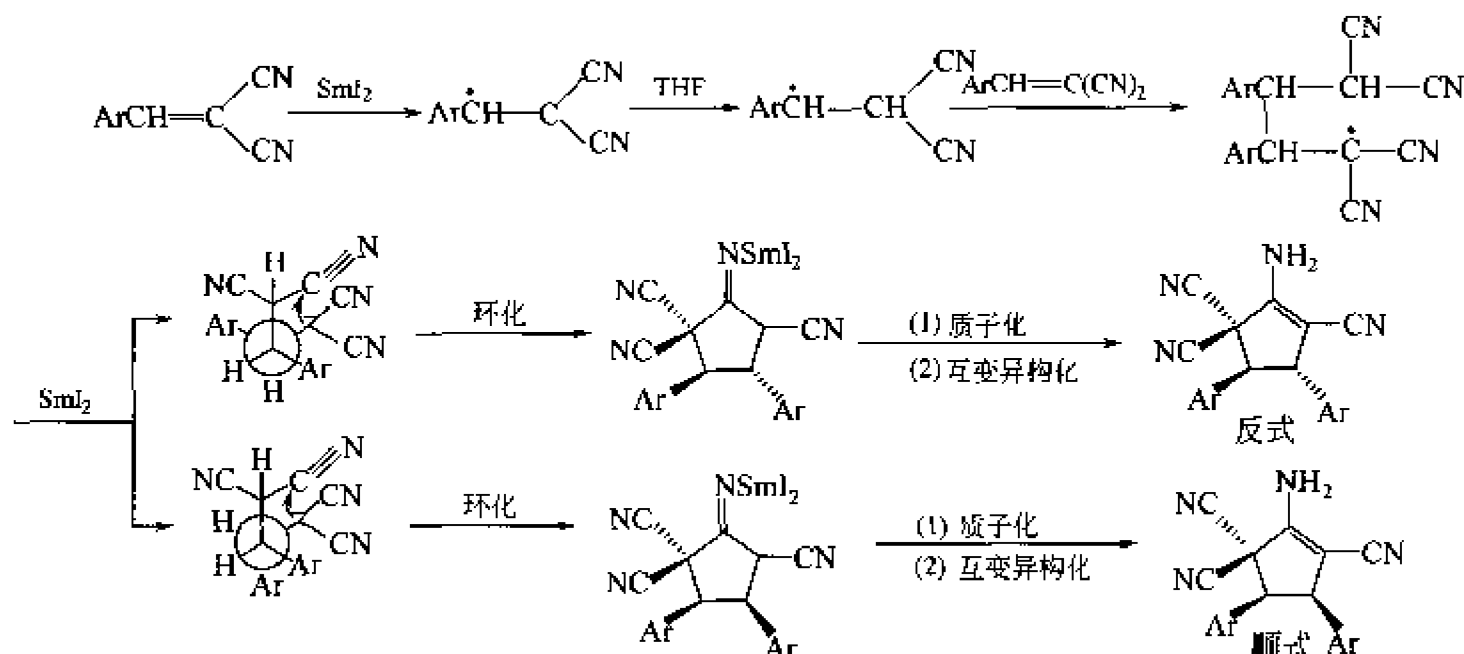
(11-2)

二碘化钐作用下的偕二活化烯烃发生还原二聚环化反应，一步立体选择性地合成了官能化的环戊烯[8]［式(11-3)］。



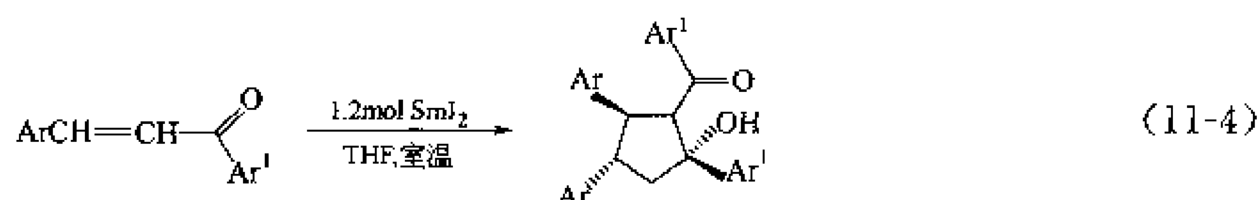
(11-3)

可能的反应机理见图式11-2。

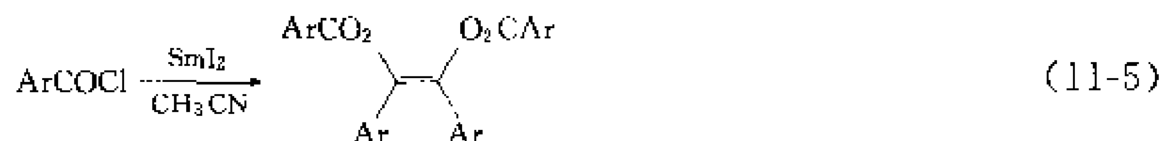


图式 11-2　二碘化钐作用下的偕二活化，烯烃发生还原环化反应

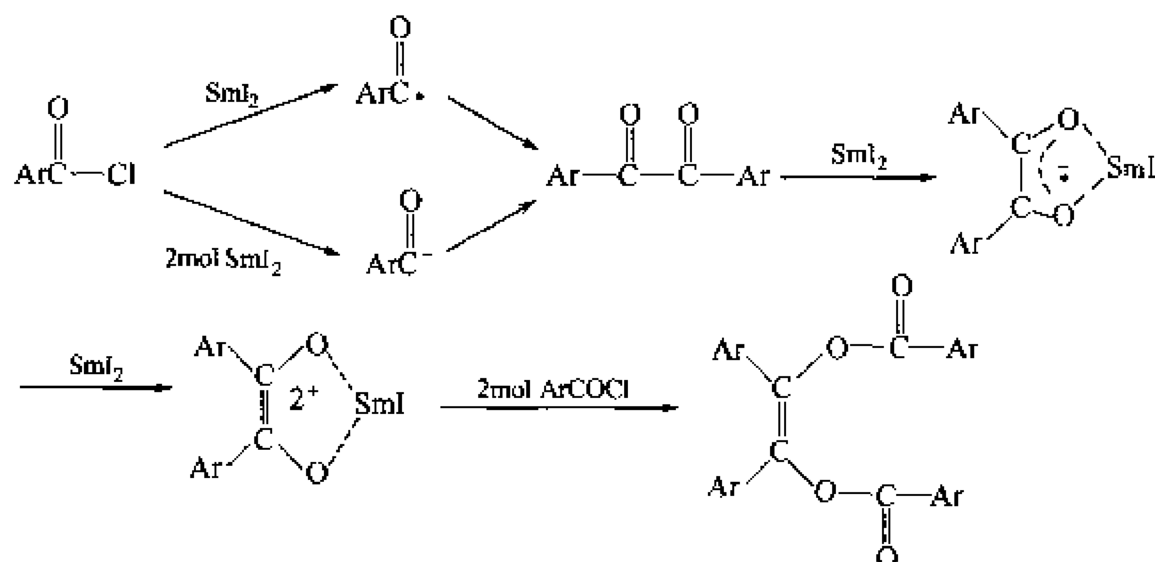
随后，把该类反应用于α,β-不饱和酮的还原二聚环化，一步立体选择性地合成了官能化的环戊醇衍生物[9]［式(11-4)］。



二碘化钐在乙腈溶剂中促进芳酰氯偶联得烯基酯化合物[10]［式(11-5)］。



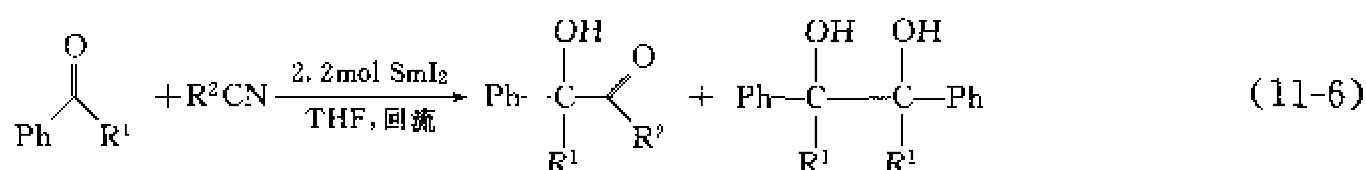
可能的反应机理见图式 11-3。

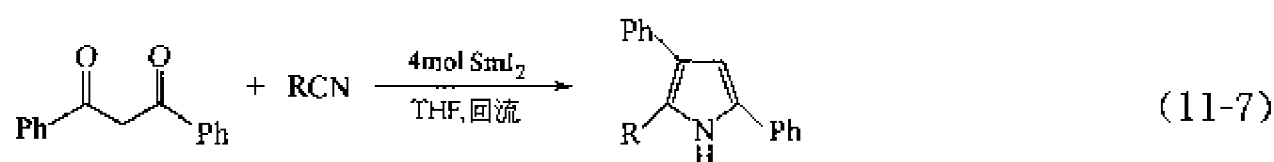


图式 11-3　二碘化钐促进芳酰氯偶联得烯基酯化合物

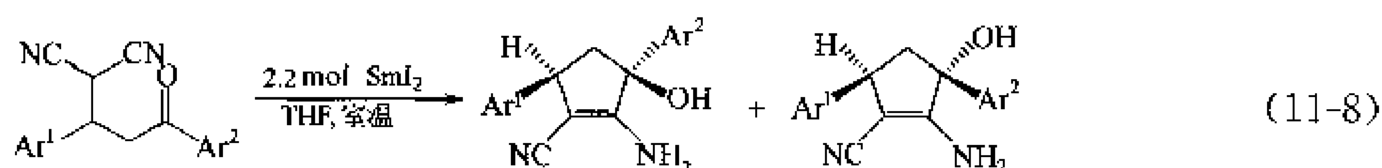
作为一种优良的偶联剂，二碘化钐还能够促进不同官能团之间的交叉偶联反应。已报道多个此类反应，如酮-腈、酮-酯、酮-亚胺、硝基-腈以及叠氮-腈之间的交叉偶联反应。

在二碘化钐作用下，二芳酮与腈发生分子间交叉偶联反应得到α-羟基酮，而二苯甲酰甲烷与腈发生反应则得三取代的吡咯[11]［式(11-6)，式(11-7)］。

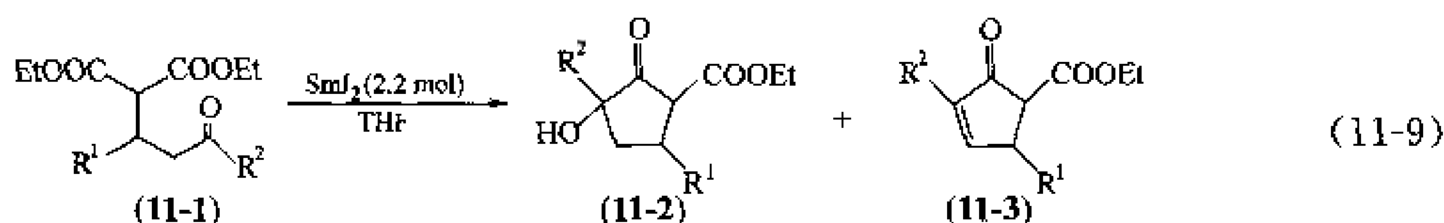




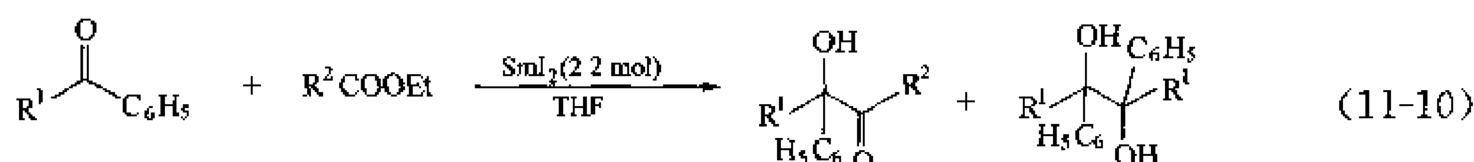
同时γ-二氰基酮也能在二碘化钐作用下发生分子内交叉偶联反应，生成α-羟基环戊烯胺类化合物[12]［式 (11-8)］。



作者等利用二碘化钐实现了分子内［式(11-9)］和分子间［式(11-10)］的酮-酯交叉偶联反应[13]。比较有趣的是，在底物一酮二酯(**11-1**)的分子内交叉偶联反应中，室温条件下以产物(**11-2**)为主，而在回流条件下则以产物(**11-3**)为主。

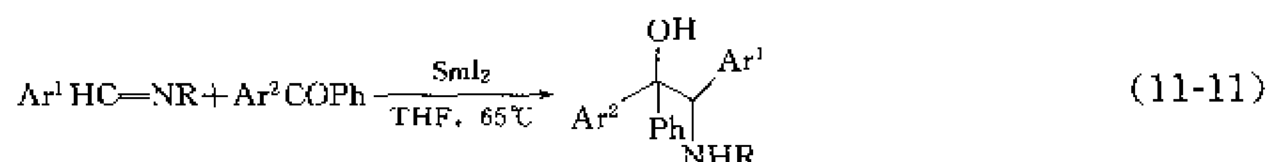


(11-9)

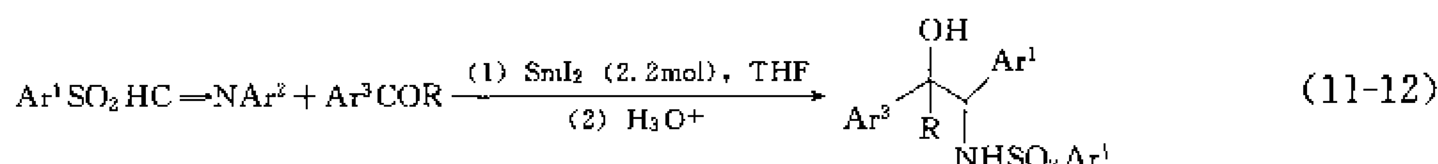


(11-10)

二碘化钐促进的分子间二芳酮与亚胺[14]，脂肪族酮与N-磺酰亚胺[15]的交叉偶联反应可以方便地制备邻氨基醇［式(11-11)，式(11-12)］。

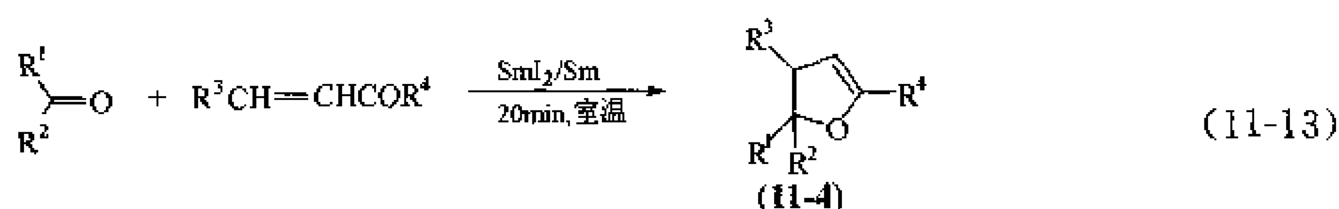


(11-11)



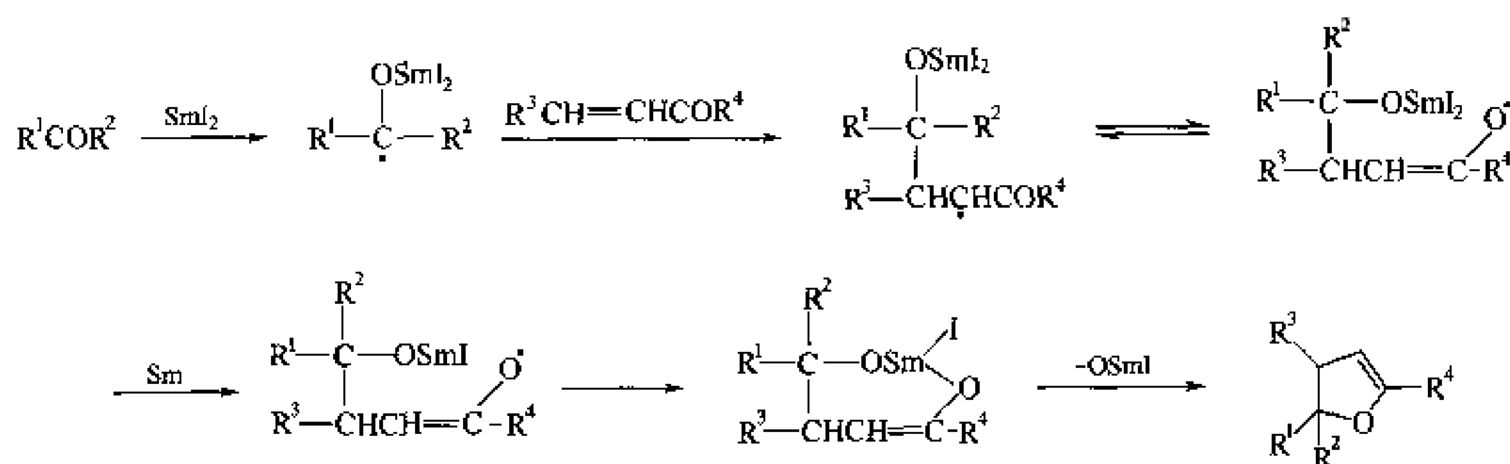
(11-12)

二碘化钐在金属钐存在下能促进二芳酮与查尔酮之间发生还原偶联环化反应，提供了一步合成多取代二氢呋喃的简便方法[16]［式(11-13)］。



(11-13)

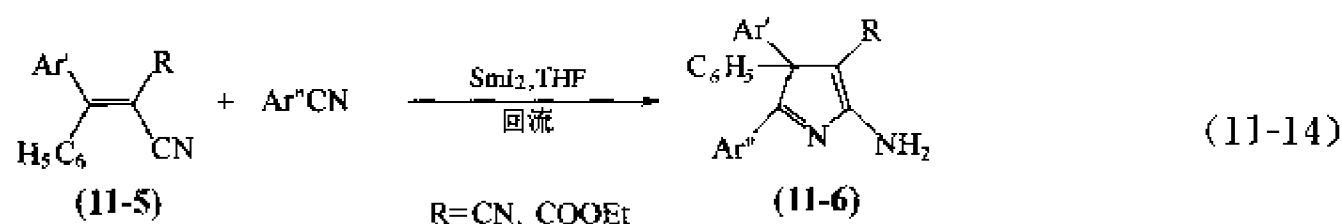
可能的反应机理见图式11-4。



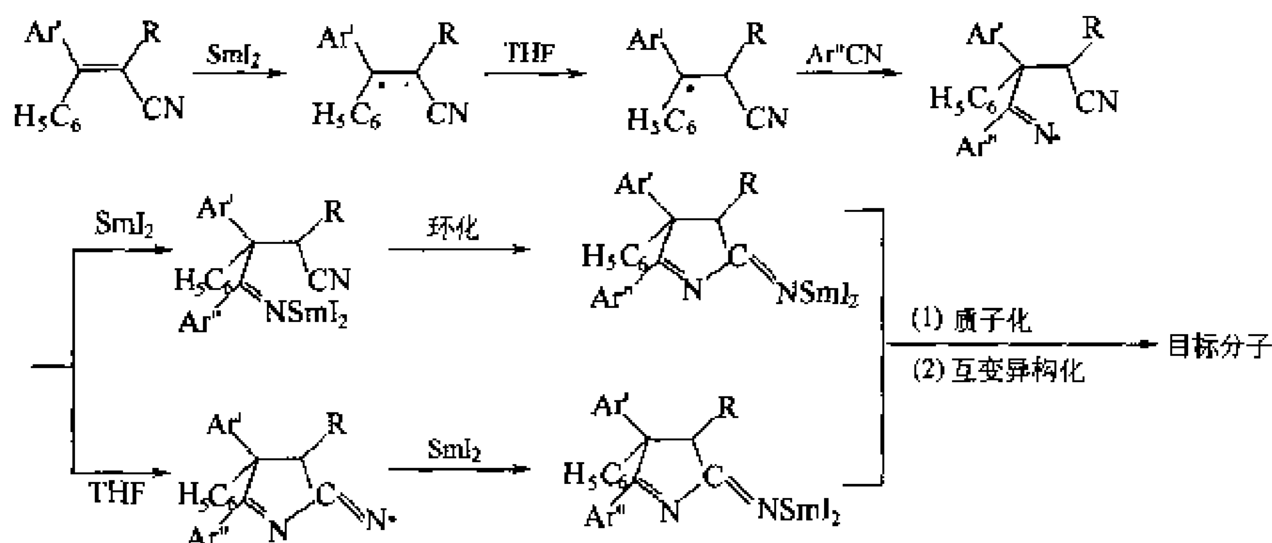
图式11-4 二碘化钐促进二芳酮与查尔酮发生还原偶联环化反应

作者等发现，1,1-二芳基-2,2-二氰基乙烯和1,1-二芳基-2-氰基-2-乙氧羰基乙烯(**11-5**)

在二碘化钐作用下能与芳腈发生还原偶联环化反应，一步高产率地得到多取代的 3*H*-吡咯衍生物[17] [式(11-14)]。

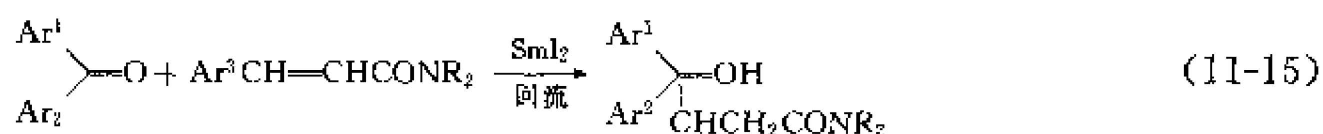


可能的反应机理见图式 11-5。



图式 11-5　二碘化钐促进的还原偶联环化反应机理

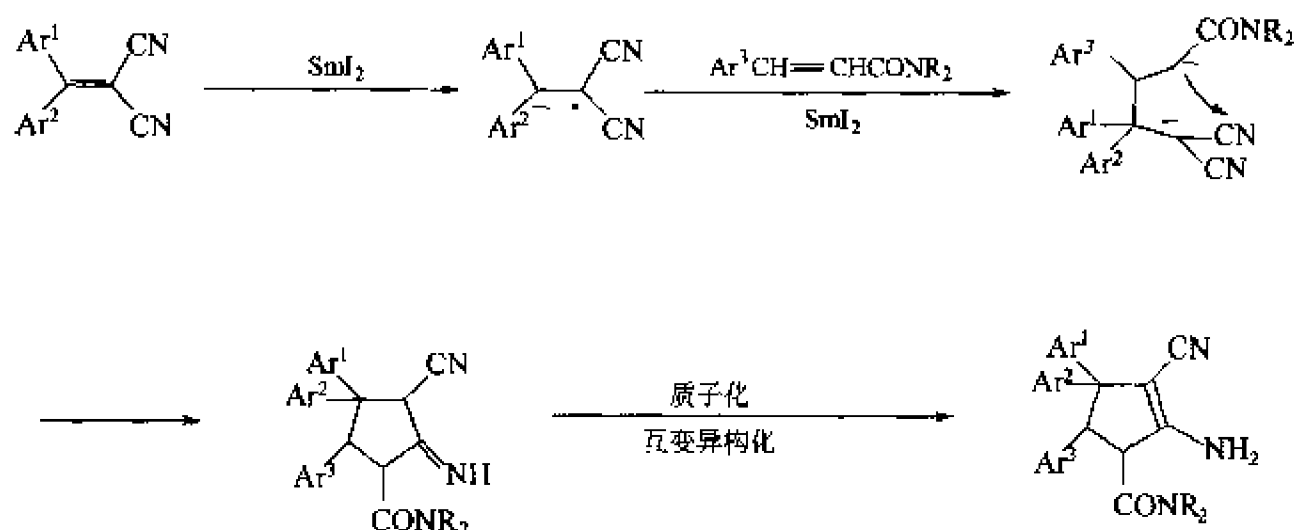
SmI_2 促进下二芳酮与 α,β-不饱和酰胺还原偶联生成了 γ-羟基酰胺[18] [式(11-15)]。



在 SmI_2 促进下，1,1-二芳基-2,2-二氰基乙烯与 α,β-不饱和酰胺发生环化反应，得到多取代的环戊烯衍生物[18] [式(11-16)]。

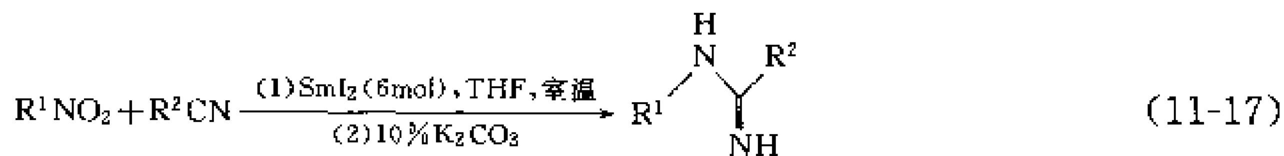


可能的反应机理见图式 11-6。

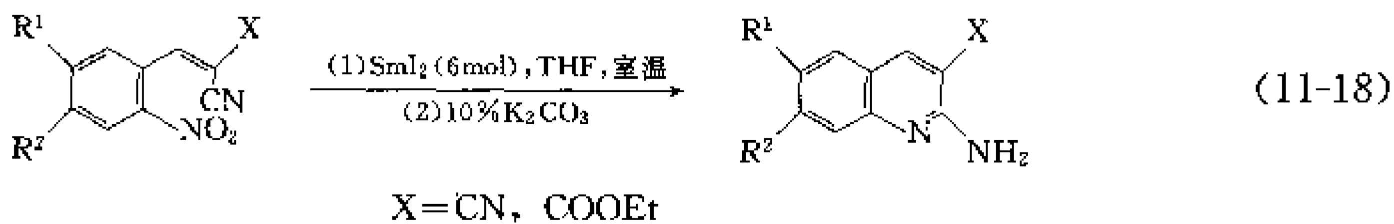


图式 11-6　SmI_2 促进的环化反应的反应机理

利用二碘化钐促进的分子间或分子内硝基与氰基的还原偶联反应，分别一步高产率地得到脒或 2-氨基-3-喹啉甲酸衍生物[19] [式(11-17)，式(11-18)]。



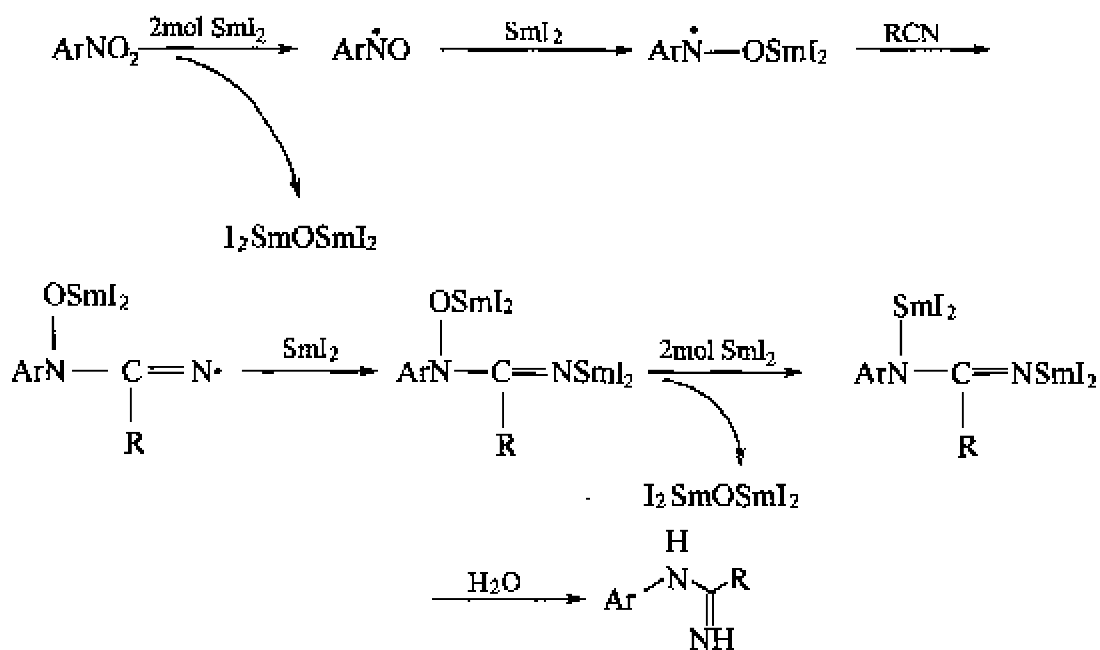
(11-17)



(11-18)

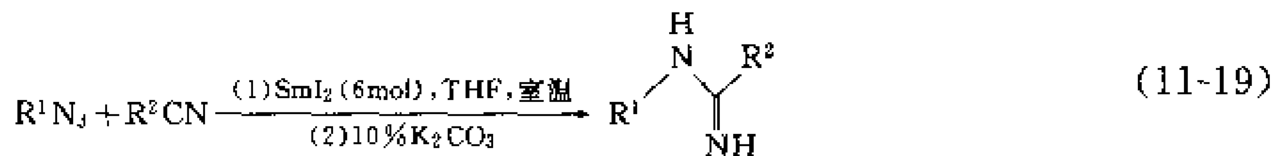
X=CN，COOEt

可能的反应机理见图式 11-7。



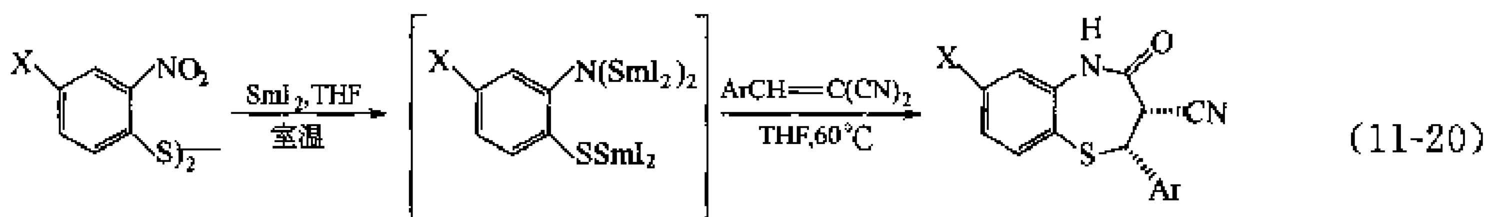
图式 11-7 二碘化钐促进的硝基与氰基的还原偶联反应机理

在二碘化钐作用下，叠氮化合物与腈的还原偶联反应也已成功地实现[20]。与硝基和氰基偶联需 6mol 二碘化钐相比，该反应仅需 2mol 二碘化钐 [式(11-19)]。



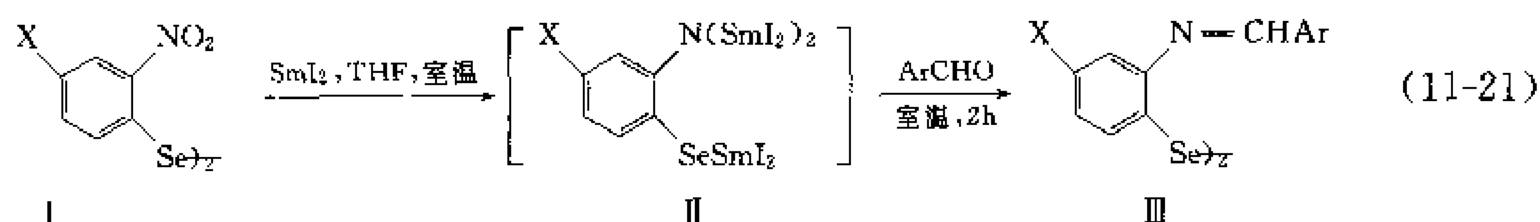
(11-19)

作者等首次实现了 SmI_2 促进的 2,3-二氢-1,5-苯并硫氮杂䓬-4(5*H*)-酮的合成[21] [式(11-20)]。



(11-20)

在 SmI_2 帮助下从双（邻硝基苯基）二硒醚合成了含硒和氮的杂环化合物[22] [式(11-21)，式(11-22)]。

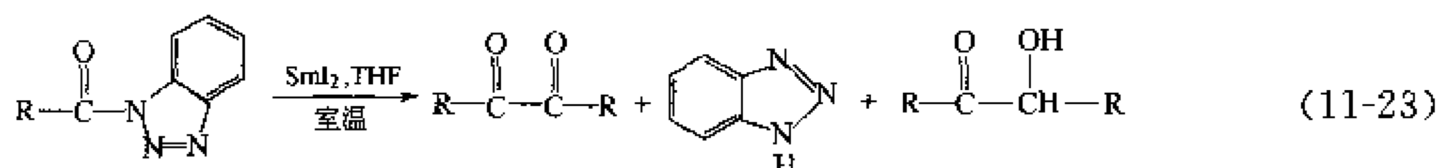




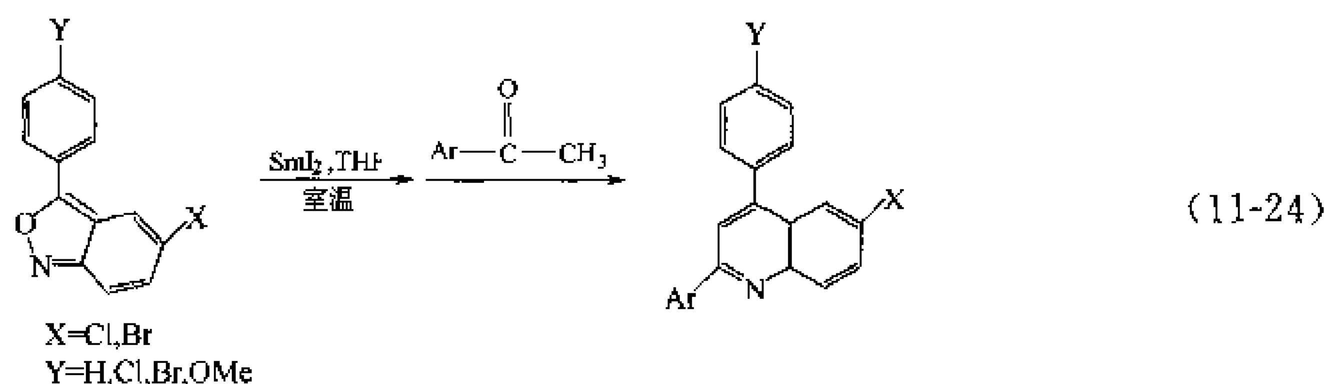
Ⅲa X=H, Ar=p-$CH_3OC_6H_4$, 产率=75%

Ⅲb X=H, Ar=p-ClC_6H_4, 产率=71%

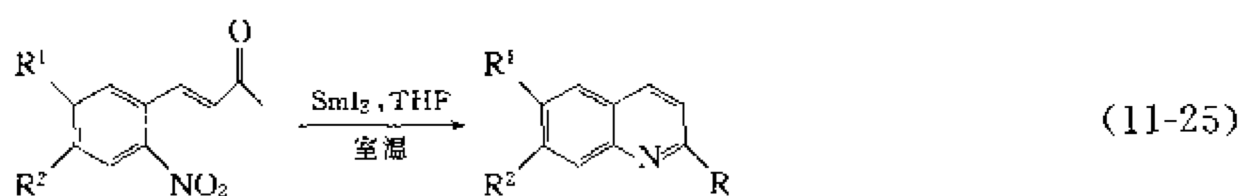
实现了 SmI_2 促进的 N-酰基苯并三唑转变为 1,2-二酮[23] [式(11-23)]。



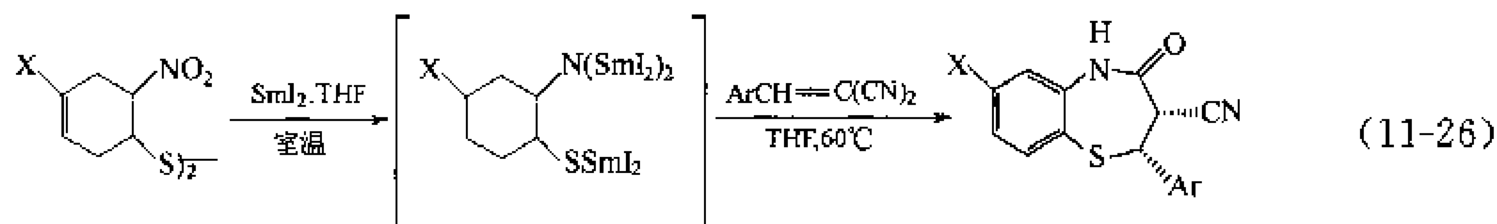
实现了 SmI_2 介人的从 3-芳基-1,2-苯并异噁唑一锅法合成 2,4-二芳基喹啉[24] [式(11-24)]。



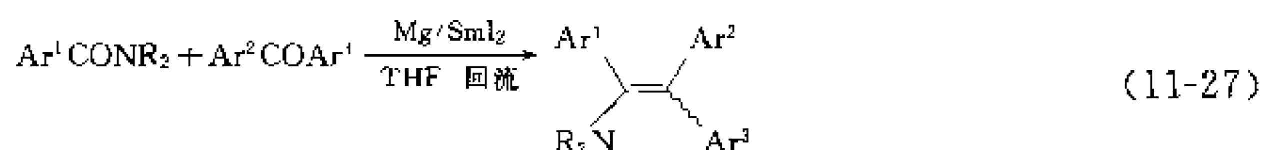
作者等完成了 SmI_2 介入的邻硝基查尔酮还原偶联合成喹啉[25] [式(11-25)]。



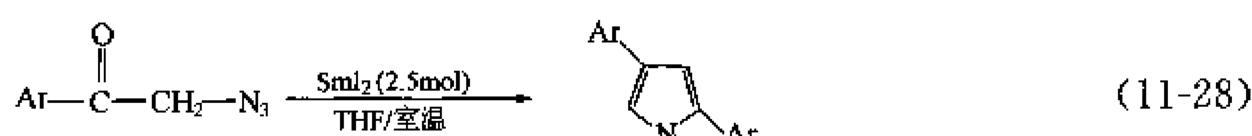
并且从邻硝基苯基二硫醚与腈的还原环化合成苯并硫氮杂䓬[26] [式(11-26)]。



首次发现在 Mg/SmI_2 催化体系作用下酰胺与酮经分子间脱氧偶联，合成了多取代的烯胺[27] [式 (11-27)]。

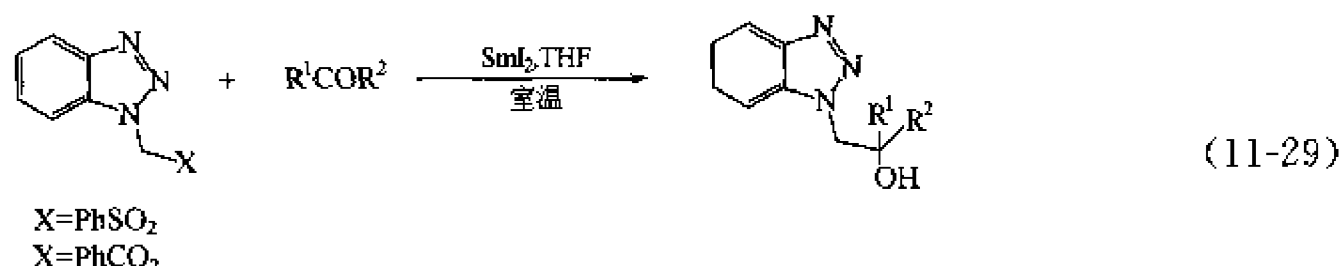


作者等研究了 SmI_2 介入的苯酰甲基叠氮化物合成 2,4-二芳基吡咯[28] [式(11-28)]。



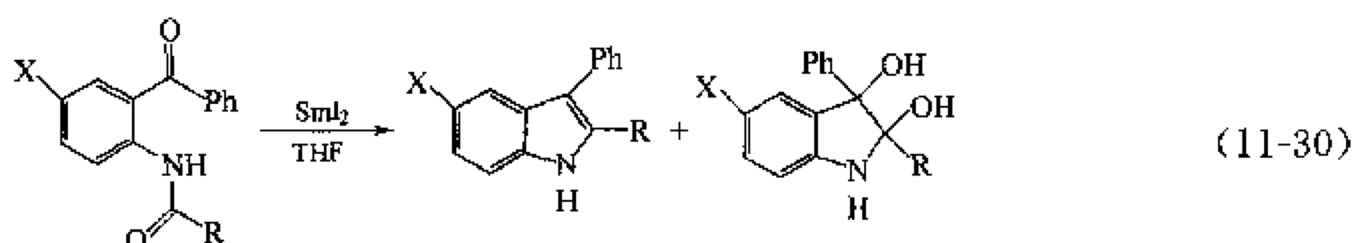
(11-28)

SmI_2 介入的 1-(苯磺酰甲基)苯并三唑和 1-(苯甲酰氧甲基)苯并三唑与醛和酮的还原加成，得到 1-(β-羟烷基)苯并三唑[29] [式(11-29)]。



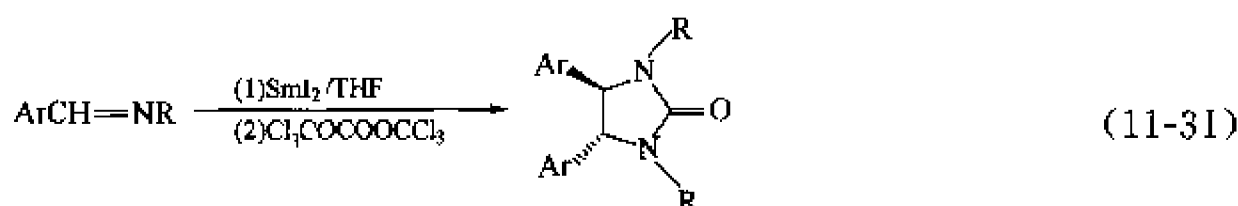
(11-29)

在 SmI_2 的促进下，发展了合成 2,3-二取代的吲哚衍生物的方法，在不同温度条件下，两种产物比例不同，在 65℃时得到前者为主，在室温和零度以下时主要得到后者[30] [式(11-30)]。

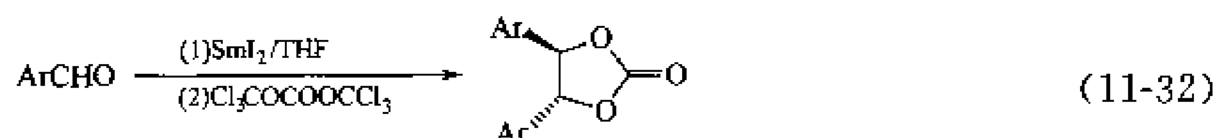


(11-30)

在 SmI_2 的促进下，两分子的芳基酰胺还原偶联生成双氮负离子钐盐，进而和双（三氯甲基）碳酸酯（三光气）成环，得到咪唑啉-2-酮 [式(11-31)]。类似地，芳基醛也能发生这个反应，得到 4,5-二芳基-1,3-二氧戊环-2-酮[31] [式(11-32)]。



(11-31)



(11-32)

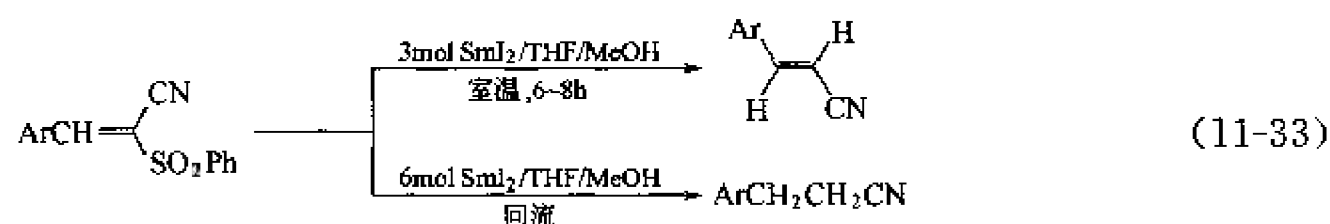
11.2.2 二碘化钐促进的化学键的还原断裂反应研究

SmI_2 除了能促进一系列的偶联反应外，还可以断裂一些化合物中的化学键，其中包括碳-碳键、碳杂键和杂原子键。

作者课题组在利用二碘化钐还原断裂碳杂键和杂原子键方面进行了比较广泛系统和深入的研究。在碳杂键断裂方面作者等曾报道硫氰酸酯[32]和硫代羧酸酯[33]被二碘化钐还原断裂生成相应的二硫醚。

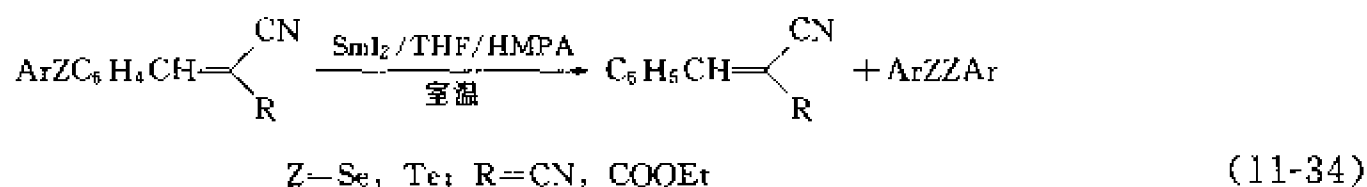
在不同物质的量的二碘化钐条件下对 α-苯砜基肉桂腈脱砜，立体选择性地合成了 (*E*)-

肉桂腈[34]及合成氢化肉桂腈[35] [式(11-33)]。

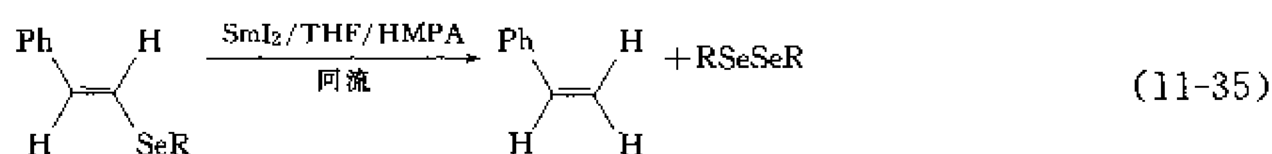


(11-33)

作者等研究了二碘化钐促进的碳-硒（碲）键选择性还原断裂反应[36][式(11-34),式(11-35)]。



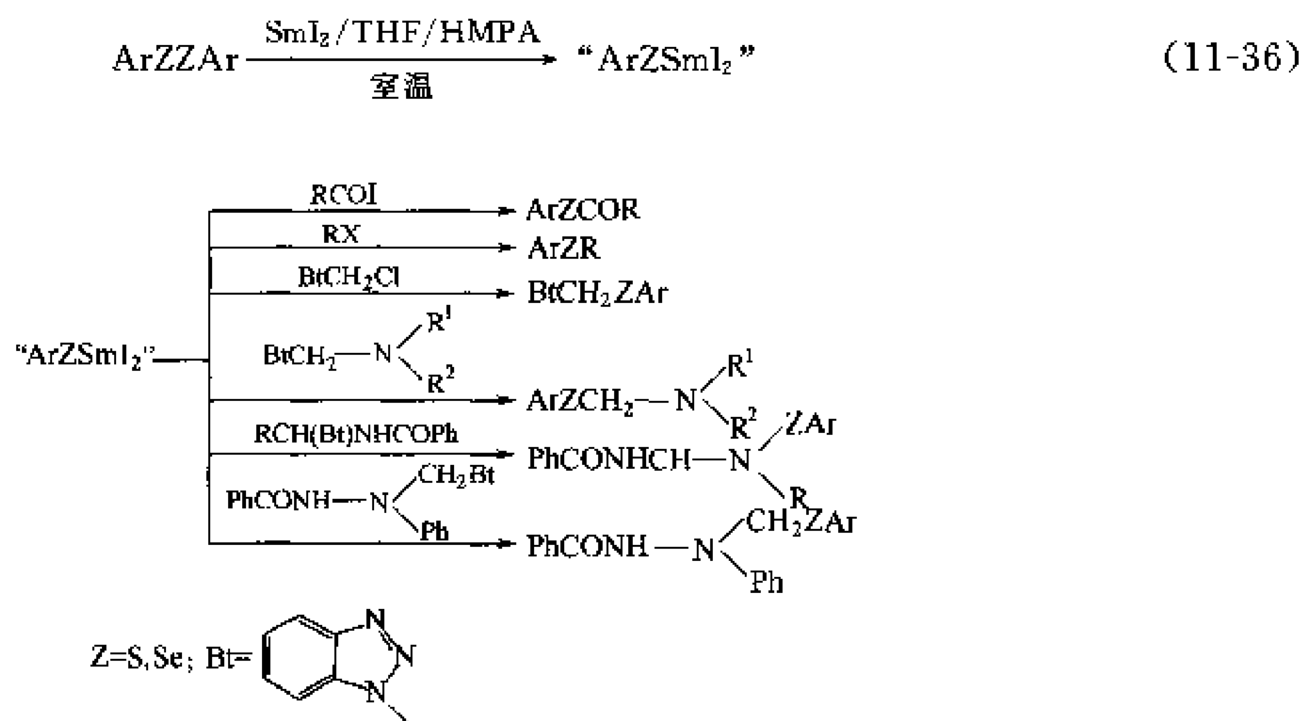
(11-34)



(11-35)

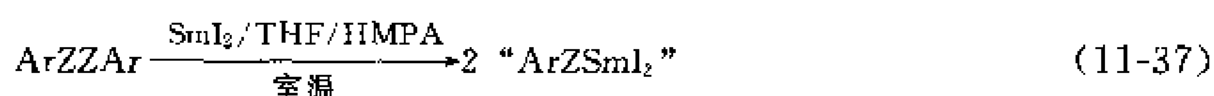
作者等曾报道对叠氮化合物中的 N-N 键进行还原合成胺类化合物[37]。此外，作者等将二碘化钐用于含硫、硒、碲等杂原子化合物的合成和转化，开发了众多硫、硒、碲元素有机化合物的新合成方法。例如，用 SmI_2 还原断裂二硫醚[38]、二硒醚[39]和二碲醚[40]而生成 "$ArZSmI_2$" 负离子物种 [式 (11-36)]，继而分别与卤代烷、酰卤反应得硒（碲、硫）代酯、不对称硒(碲、硫)醚；与 α,β-不饱和酯(腈)进行 Michael 加成得到 β-硒(碲)代酯(腈)；与含苯并三唑化合物的取代反应，合成含多种官能团的硫、硒、碲化合物，见图式 11-8。

$$ArZZAr \xrightarrow[\text{室温}]{SmI_2/THF/HMPA} \text{“}ArZSmI_2\text{”} \qquad (11\text{-}36)$$

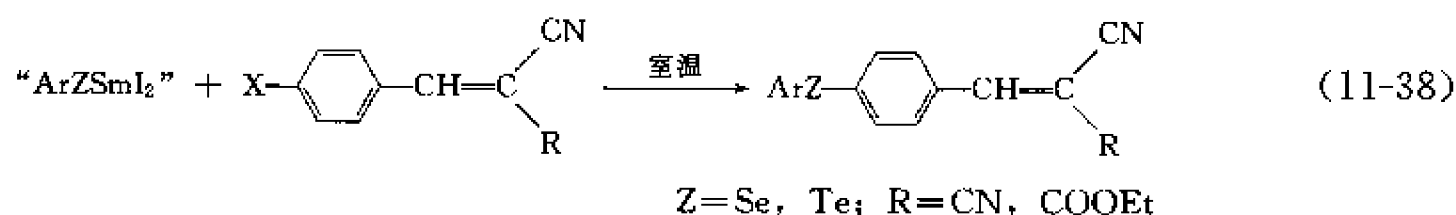


图式 11-8 "$ArZSmI_2$" 的一系列反应

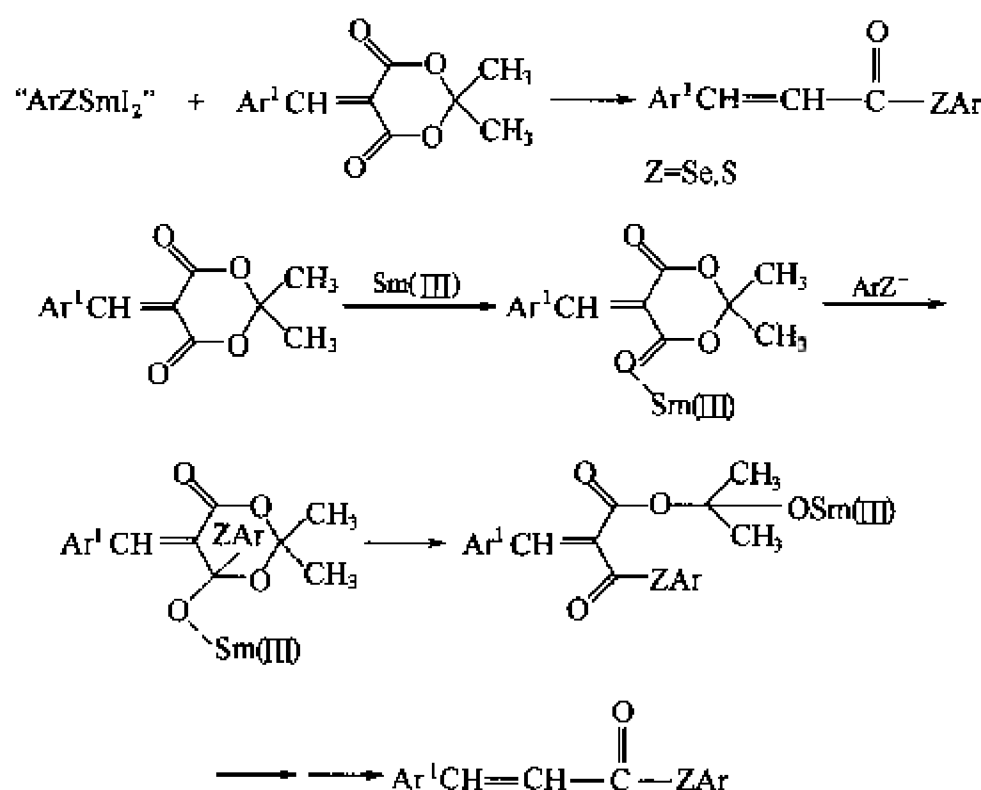
"$ArZSmI_2$" 物种能与带强吸电子基的卤代芳烃进行亲核取代反应 (S_NAr)[40,41] [式(11-37),式(11-38)]。



$$ArZZAr \xrightarrow[\text{室温}]{SmI_2/THF/HMPA} 2\ \text{“}ArZSmI_2\text{”} \qquad (11\text{-}37)$$

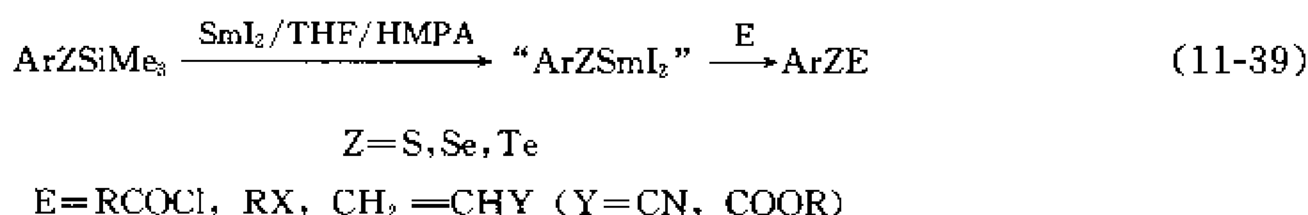


"$ArZSmI_2$"物种还能实现丙二酸亚异丙酯的开环反应[42]。在此开环反应中，一个有趣的现象是在相同条件下，当用硼氢化钠还原所得的负离子物种进攻丙二酸亚异丙酯的六元环时，反应并不进行，这可能是因为 Sm(Ⅲ)与氧配位协助了丙二酸亚异丙酯开环（图式11-9)。



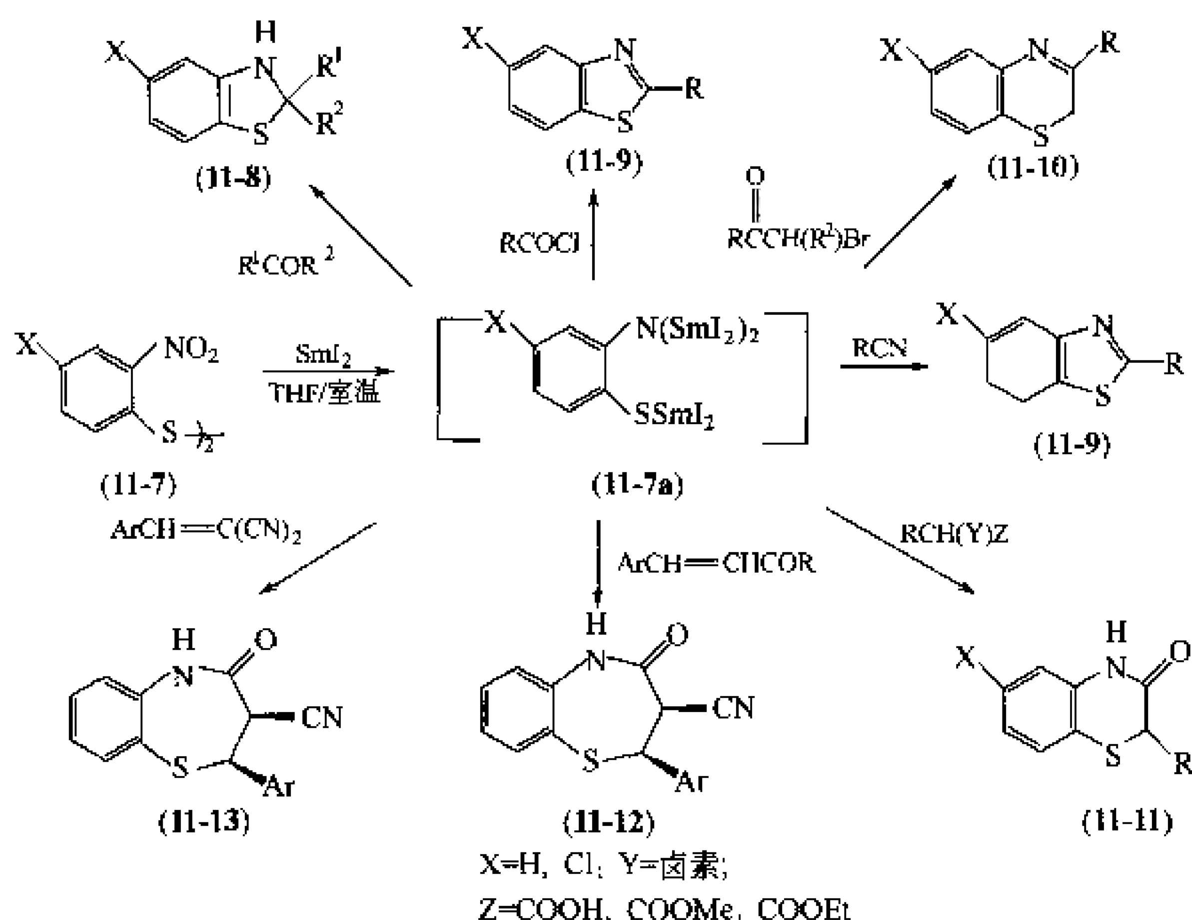
图式 11-9 "$ArZSmI_2$"促进丙二酸亚异丙酯的开环反应

另外，对硫-硅键、硒-硅键、碲-硅键的断裂反应也可以合成一系列含硫、硒、碲的化合物[43]［式(11-39)］。



最近，作者等研究了二碘化钐在非质子溶剂 THF 中，促进邻硝基苯基二硫醚（**11-7**）中的硝基和硫-硫键的同时还原断裂反应。该反应形成的含氮负离子和硫负离子的钐盐活性中间体（**11-7a**）具有很好的反应活性，能与许多亲电试剂进行环化反应，合成含氮和硫的杂环化合物（图式 11-10)，例如与醛、酮、α,β-不饱和酮、酰氯、酸酐、腈、ω-溴代酮、α-卤代羧酸衍生物以及 1,1-二氰基烯烃分别得苯并噻唑啉(**11-8**)、苯并噻唑(**11-9**)、2*H*-1,4苯并噻嗪(**11-10**)、2*H*-1,4 苯并噻嗪-3(4*H*)-酮(**11-11**)、2,3-二氢-1,5-苯并硫氮杂䓬(**11-12**)以及 3-氰基-2,3-二氢-1,5-苯并硫氮杂䓬-4(5*H*)-酮(**11-13**)衍生物[44]。

二碘化钐促进的邻硝基苯基二硒醚(**11-14**)中的硝基和硒-硒键的同时还原断裂反应也已成功实现[45]。该反应形成的含氮负离子和硒负离子的钐盐活性中间体(**11-14a**)与 α-卤代羧酸衍生物进行环化反应，首次合成 2*H*-1,4-苯并硒嗪-3(4*H*)-酮类化合物（**11-15**)；与 α-溴代酮反应，则得 2*H*-1,4-苯并硒嗪类化合物(**11-16**)。



图式 11-10 （**11-7a**）与亲电试剂发生环化反应

11.3 金属钐直接应用于有机合成的研究

虽然二碘化钐作为醚溶性的优良的单电子转移剂近年来已广泛应用于有机合成，但二碘化钐对空气极为敏感、贮存困难，需要在苛刻的无氧、无水条件下操作，而且二碘化钐作为单电子转移过程中只利用了一个电子，造成其在使用中的不经济性。另一方面，金属钐在空气中较为稳定并有较强的还原能力[$E^{\ominus}_{(aq)}Sm^{3+}/Sm=-2.41V$]，与金属镁相当，并能充分利用其三个电子；金属钐可以在含水溶液中促进某些有机合成反应，体现了对环境友好的优点。因此，用金属钐直接作为还原、偶联剂可以克服二碘化钐的不足之处。由于钐的金属表面不够活泼，故需添加辅助剂活化。作者课题组发展了多种辅助剂/活化剂体系，成功地用于金属钐直接促进有机反应。

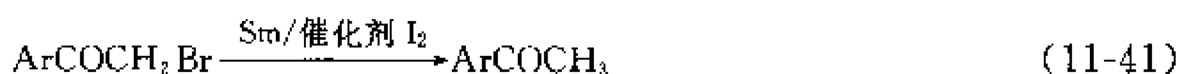
11.3.1 钐/辅助剂体系用于有机合成的研究

虽然金属钐本身有潜在的强还原能力，但当钐直接用于促进反应时，其表面不够活泼，常需加入一些所谓“活化剂”使之活化。能够充当“活化剂”的试剂有：I_2、TMSCl、THF-NH_4Cl(aq)、THF-HCl(aq)、Cp_2TiCl_2、$HgCl_2$、HOAc等。

作者等发现在催化量碘存在下，金属钐能够促进叠氮化合物还原为胺[46]、烷基硫代硫酸钠和硫氰酸酯还原为二硫醚[47]。β-酮砜、α-溴代酮的脱砜、脱溴反应也能顺利完成[48][式(11-40)，式(11-41)]。

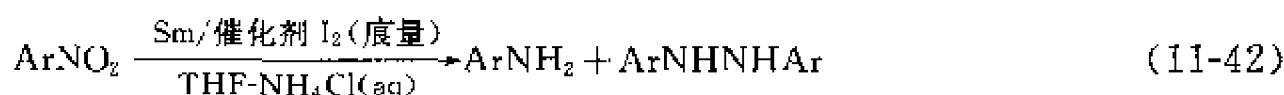


$$RSCN \xrightarrow[THF]{Sm/催化剂\ I_2} RSSR \tag{11-40}$$



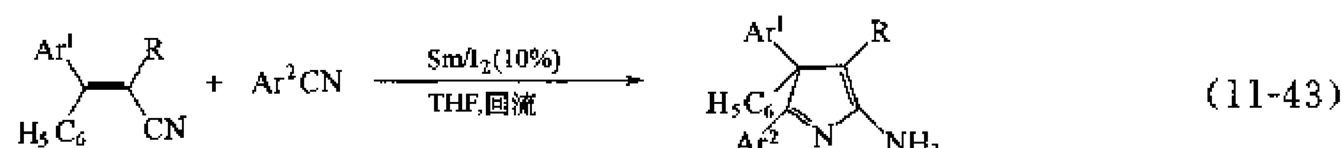
$$ArCOCH_2Br \xrightarrow{Sm/催化剂\ I_2} ArCOCH_3 \tag{11-41}$$

Sm/I_2(痕量)体系可以在四氢呋喃-氯化铵水溶液中还原硝基化合物为芳香胺和氢化偶氮苯[49] [式(11-42)]。



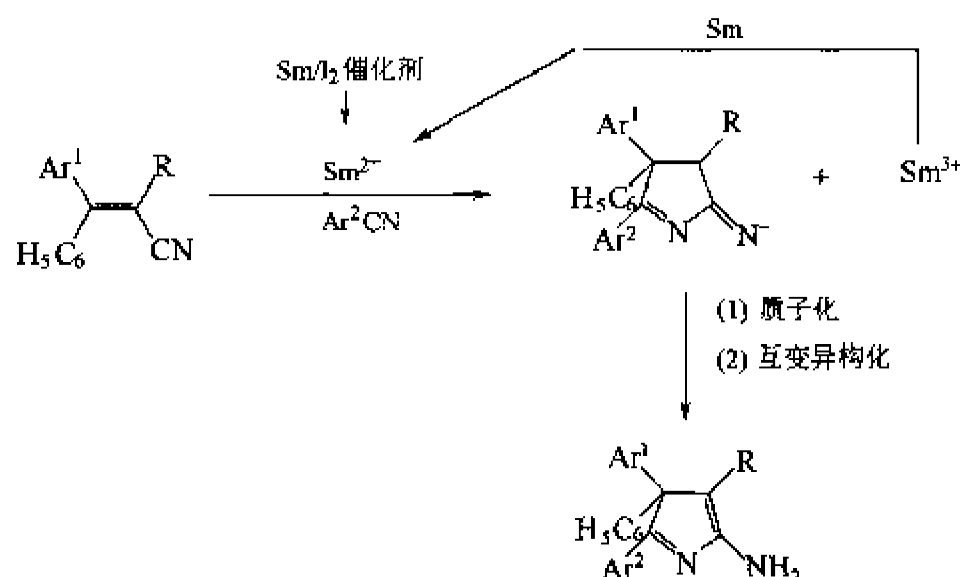
$$ArNO_2 \xrightarrow[THF-NH_4Cl(aq)]{Sm/催化剂\ I_2(痕量)} ArNH_2+ArNHNHAr \tag{11-42}$$

首次实现了 Sm/I_2（催化剂）促进二氰基乙烯与芳腈反应合成得到 $3H$-吡咯[50]。



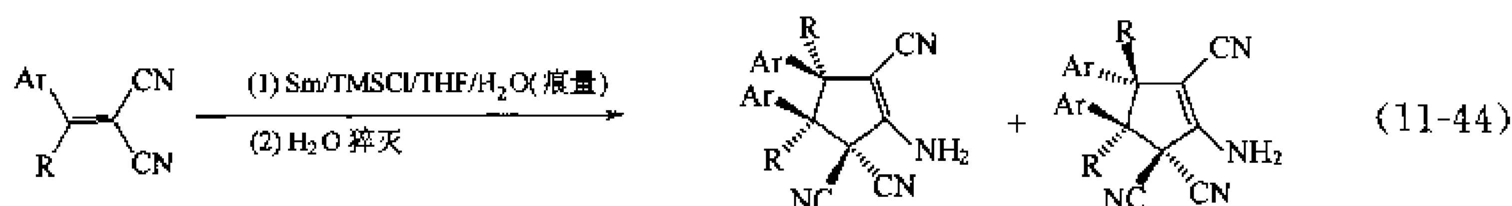
(11-43)

该反应可能的机理见图式 11-11。



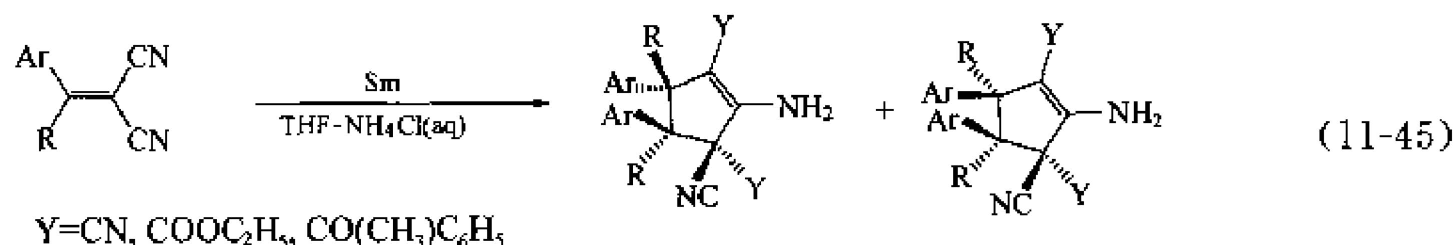
图式 11-11　Sm/I_2 促进二氰基乙烯与芳腈反应

三甲基卤硅烷能够活化金属钐早有报道[51]。利用 Sm/TMSCl 体系实现了醛酮的频哪醇偶联反应[52]。值得一提的是，当体系中加入痕量的水时，不仅能加快反应速度，而且能提高反应收率。受此启发，作者等用 $Sm/TMSCl/H_2O$（痕量）体系实现了偕二活化烯烃的还原二聚环化反应[53]［式（11-44)］。

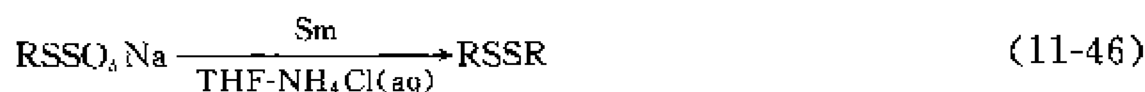


(11-44)

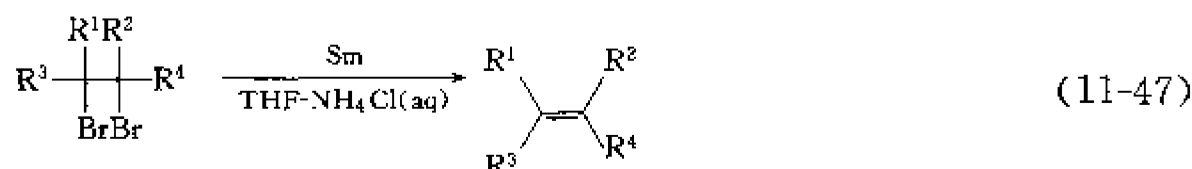
$Sm/THF\text{-}NH_4Cl$（aq）体系是与 $Sm/TMSCl/H_2O$（痕量）类似的体系，也能顺利地促进偕二活化烯烃的还原二聚环化反应，还原烷基硫代硫酸钠成二硫醚及实现脱溴反应[54]［式(11-45)～式(11-47)］。



(11-45)

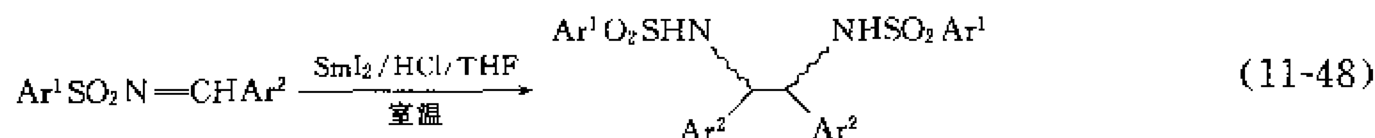


$$RSSO_3Na \xrightarrow[THF\text{-}NH_4Cl(aq)]{Sm} RSSR \qquad (11\text{-}46)$$



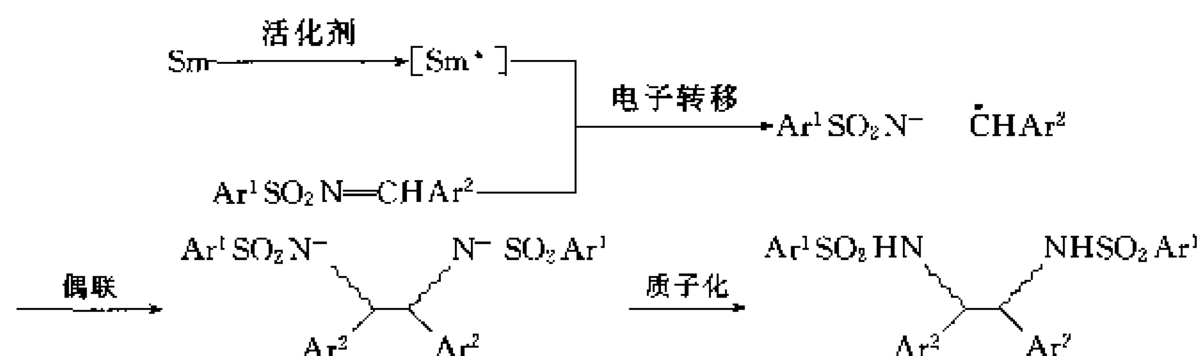
(11-47)

首次在水介质中，用 Sm/HCl/THF 促进了磺酰亚胺的还原偶联合成邻二磺酰胺。在该反应体系中，HCl（1mol/L）与 THF 的比例为 5∶1，若缺乏 THF 则反应不进行[55]。



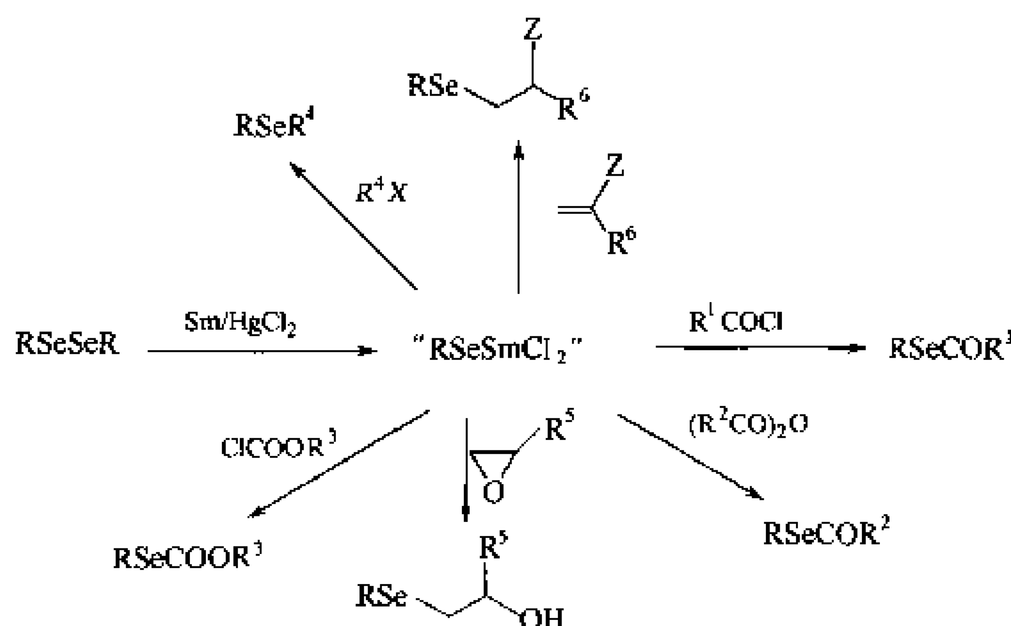
(11-48)

可能的反应机理见图式 11-12，其中［Sm*］的本质还有待进一步研究。



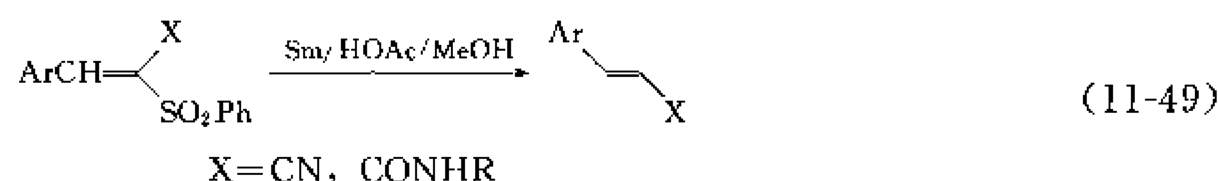
图式 11-12　Sm/HCl/THF 促进磺酰亚胺的还原偶联反应的机理

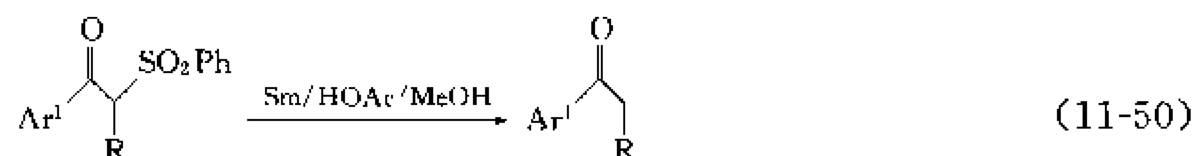
$Sm/HgCl_2$ 体系形成的钐汞齐是一种有效的还原剂，能促进醛酮的频哪醇偶联反应[56]；该体系还原断裂二硒醚成为硒负离子钐盐，该物种能与一系列亲电试剂，如酰氯、酸酐、氯代甲酸酯、有机卤、环氧化合物、α,β-不饱和酯和 α,β-不饱和腈反应，从而合成硒代酯、硒代甲酸酯及不对称单硒醚[57]（图式 11-13）。

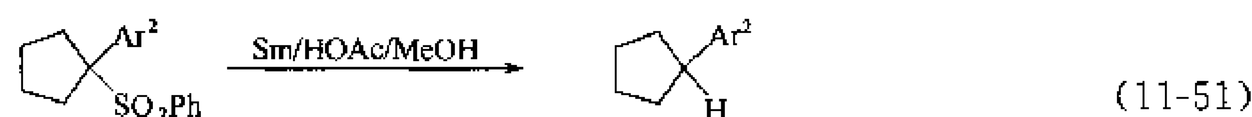


图式 11-13　"$RSeSmCl_2$"参与的一系列反应

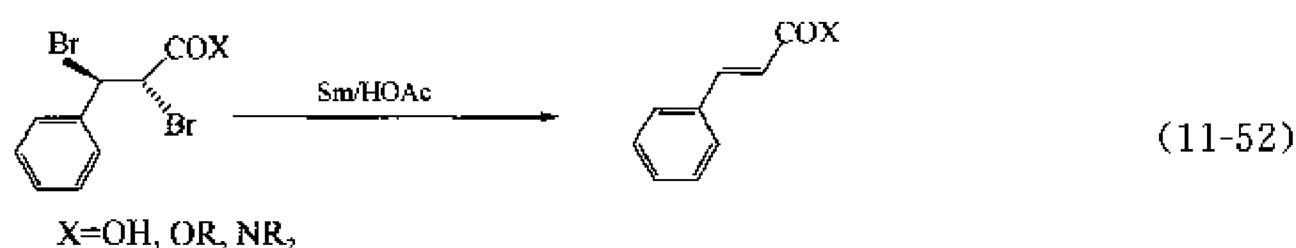
Sm/HOAc/MeOH 体系用于实现脱砜反应也获得成功[58]［式(11-49)～式(11～51)］。


X=CN，CONHR　　(11-49)

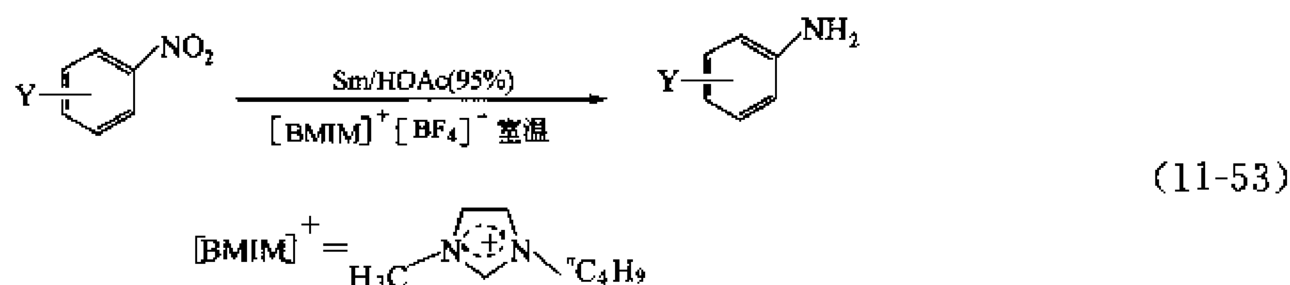

(11-50)


(11-51)

用 Sm/HOAc 体系能使 α,β-邻二溴代羧酸及其衍生物脱溴生成相应的肉桂酸及其衍生物[59]［式(11-52)］。


X=OH, OR, NR_2　　(11-52)

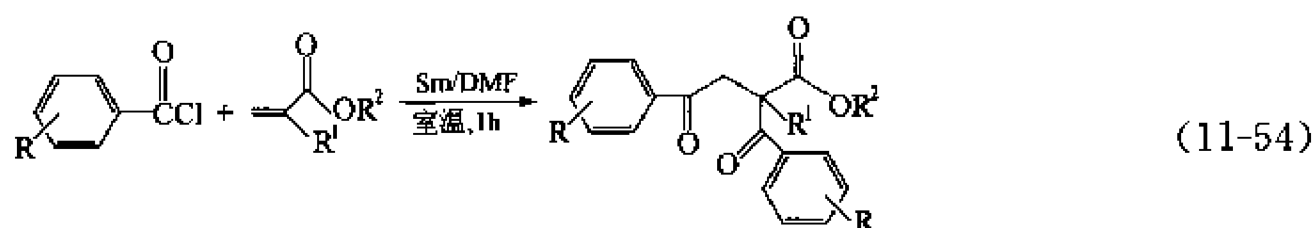
在离子液体中，Sm/HOAc 体系能促进芳族硝基化合物化学选择性地还原为芳胺[60]［式(11-53)］。



(11-53)

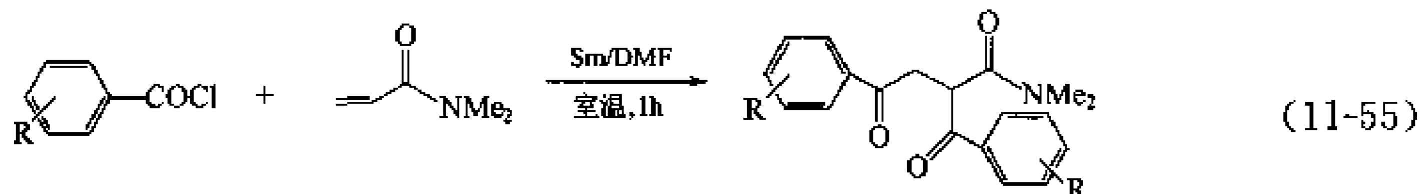
最近作者等发现，甚至在无活化剂存在下，也不需预处理，只需用 DMF 作为溶剂，金属钐即可促进多种有机反应顺利进行，这进一步发展了金属钐直接用于有机反应。

在 Sm/DMF 体系里，芳基酰氯与多种C＝C 键发生加成反应。金属钐可以促进芳基酰氯与 α,β-不饱和羧酸酯发生双酰基化反应生成 α,β-双芳酰基取代的丙酸酯，一步生成多羰基化合物。β-位的烷基或芳基取代使该反应无法得到预期的产物，而 α-位烷基或芳基取代对产率影响不大，这与其反应历程中先在 β-位加成有关[61]［式(11-54)］。



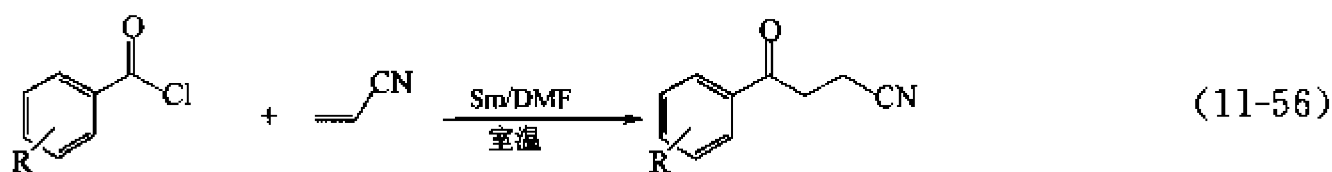
(11-54)

同样，N,N-二甲基丙烯酰胺与芳基酰氯在 Sm/DMF 体系里也能进行类似的反应，生成 α,β-双芳酰基取代的 N,N-二甲基丙烯酰胺［式(11-55)］。



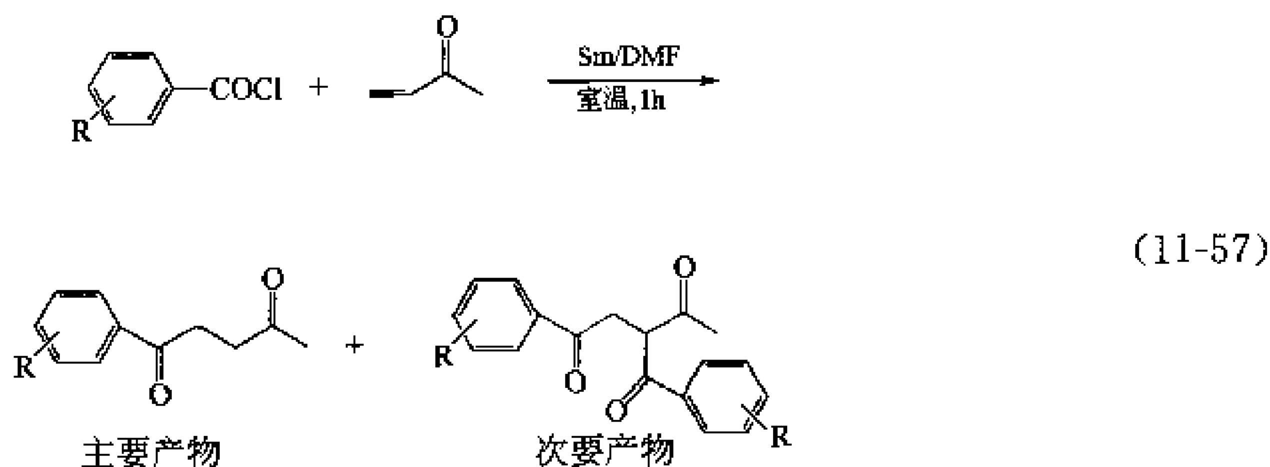
(11-55)

而丙烯腈与芳基酰氯在 Sm/DMF 体系里无法发生双加成反应，仅得到共轭加成的产物［式(11-56)］。



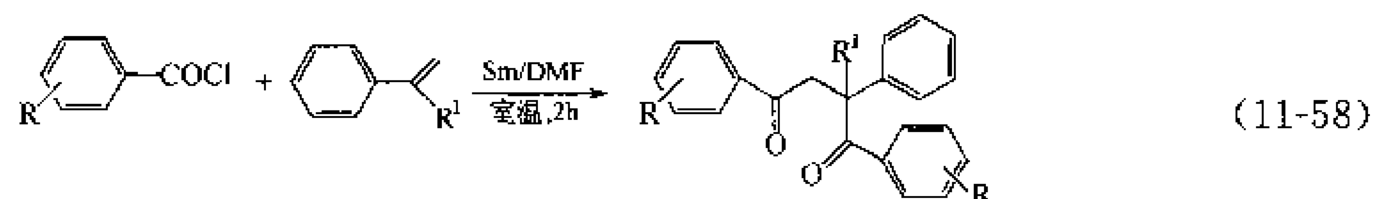
(11-56)

甲基乙烯基酮与芳基酰氯在 Sm/DMF 体系里反应主要得到 Michael 加成的产物，双酰基化的产物很少［式(11-57)］。



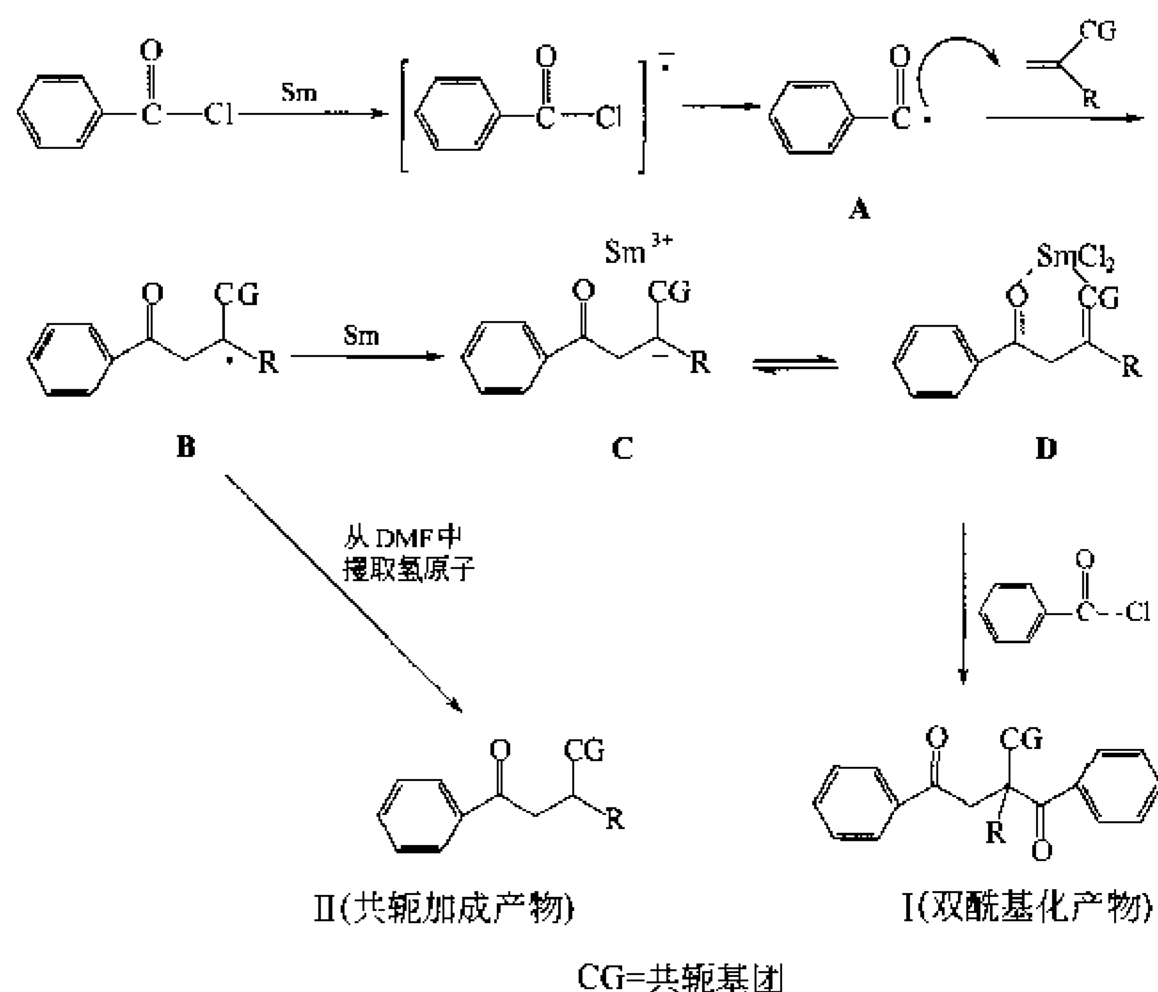
(11-57)

但没有羰基或氰基共轭的苯乙烯和甲基苯乙烯与芳基酰氯在 Sm/DMF 体系里也能进行双酰基化反应［式(11-58)］。



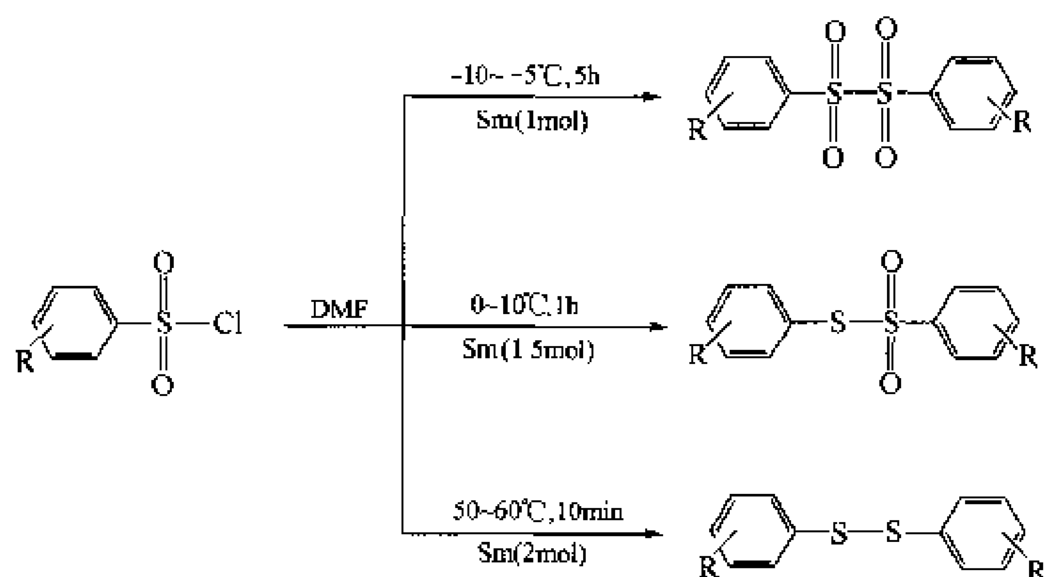
(11-58)

根据作者等推测的反应机理，以上不同底物的对于酰基双加成反应的活性可能是由烯醇钐盐中间体(**D**)的稳定性决定的，见图式 11-14。



图式 11-14　酰基双加成反应的机理

作者等发现苯磺酰氯在 Sm/DMF 体系里，以不同的反应温度可以控制偶联产物的还原程度[62]［图式(11-15)］。



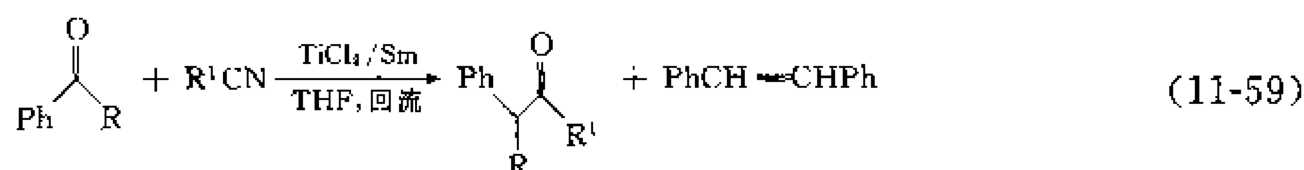
图式 11-15　苯磺酰氯在 Sm/DMF 体系里以不同的
反应温度控制偶联产物的还原程度

11.3.2 钐/金属氯化物体系用于有机合成的研究

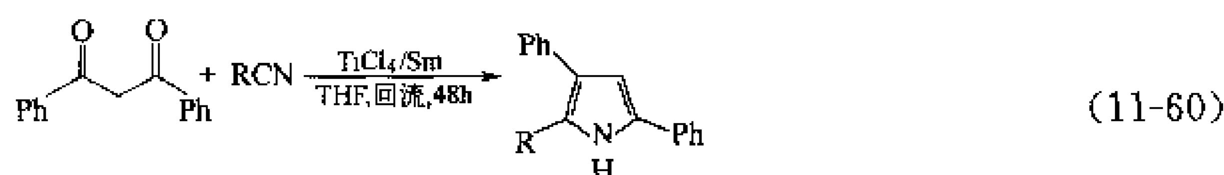
自从 1972 年第一例低价活性金属报道以来[63]，已在有机合成中取得了广泛的应用[64]。由于低价活性金属具有极微小的颗粒和极大的表面积，克服了金属晶格的束缚，因而能大大提高反应活性，改进金属参与的有机反应，简化合成步骤，提高反应产率，或在温和条件下合成金属有机化合物。制备低价活性金属常用的方法有三种：金属蒸气法、超声波以及还原金属无机盐。其中第三种方法无疑是最直接和易操作的方法。金属钐具有强的还原能力，能还原许多金属盐类得到低价活性金属。基于以上想法，作者等开创了用于有机合成的 Sm/MCl_n 体系，取得了良好的效果。这类体系包括：$Sm/TiCl_4$、$Sm/NiCl_2$、$Sm/CoCl_2$、$Sm/CrCl_3$、$Sm/ZrCl_4$、$Sm/BiCl_3$、$Sm/SbCl_3$、$Sm/CdCl_2$、$Sm/ZnCl_2$ 等。

11.3.2.1 钐/金属氯化物体系用于有机合成的研究

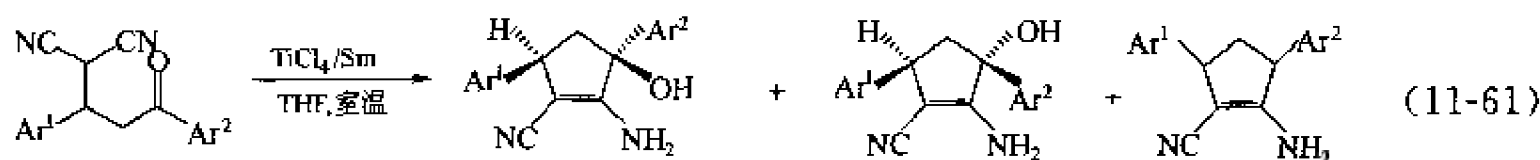
低价钛试剂在有机合成中有广泛的应用[65]，作者等开发了 $Sm/TiCl_4$ 体系，这种类低价钛试剂，具有很好的有机合成应用前景。发现该试剂与二碘化钐一样，是优良的偶联剂和还原剂，但又有自身鲜明的反应特性。例如 $Sm/TiCl_4$ 体系在促进分子间、分子内的酮-腈偶联反应时[66]，低温下得到与 SmI_2 为试剂时的相同产物，回流条件下则得到脱氧产物［式(11-59)～式(11-61)］。



(11-59)

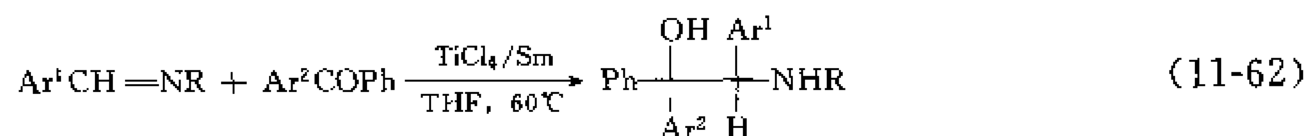


(11-60)



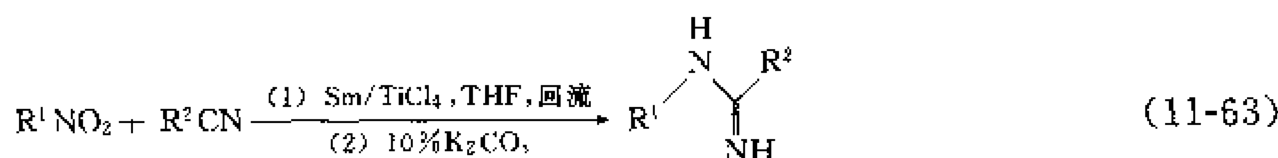
(11-61)

一个例外是，在二芳酮与亚胺的偶联反应中，即使在回流条件下，也没有得到脱氧产物[67]［式(11-62)］。

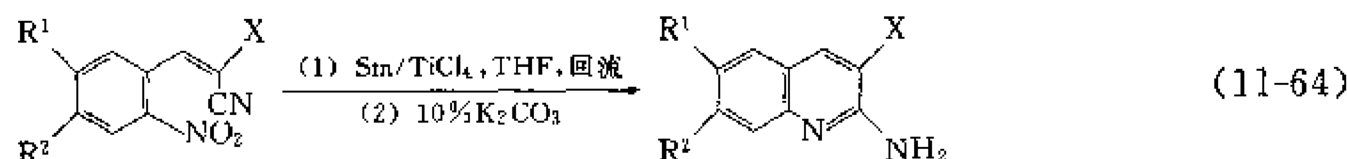


(11-62)

$Sm/TiCl_4$ 体系在合成碳环和杂环化合物方面有许多成功的应用。如用 $Sm/TiCl_4$ 体系实现了分子间和分子内硝基-氰基偶联反应合成脒和 2-氨基-3-喹啉甲酸衍生物[68]［式(11-63)，式(11-64)］。

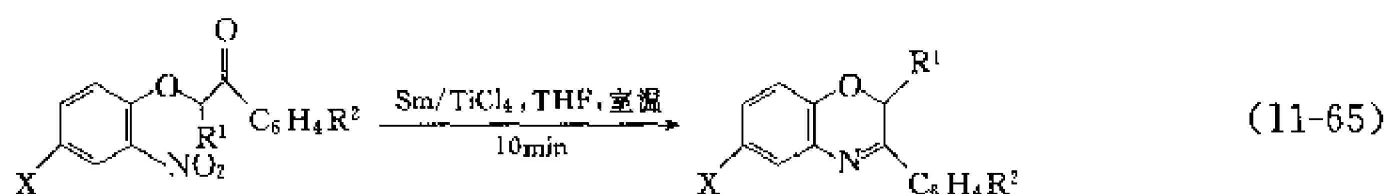


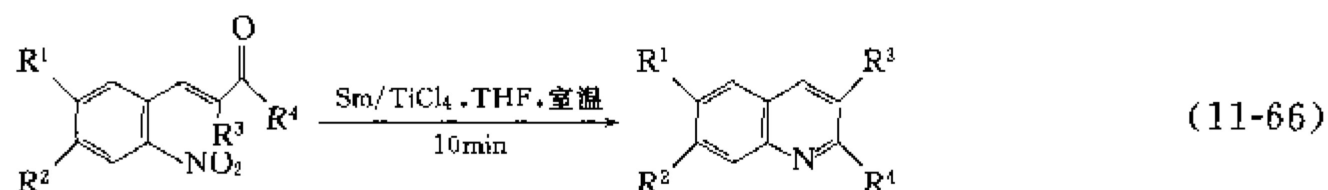
(11-63)



(11-64)

用 Sm/$TiCl_4$ 体系促进硝基与酮基分子内偶联环化反应，合成 2*H*-1,4-苯并噁嗪衍生物[69]和喹啉类衍生物[70] [式(11-65)，式(11-66)]。

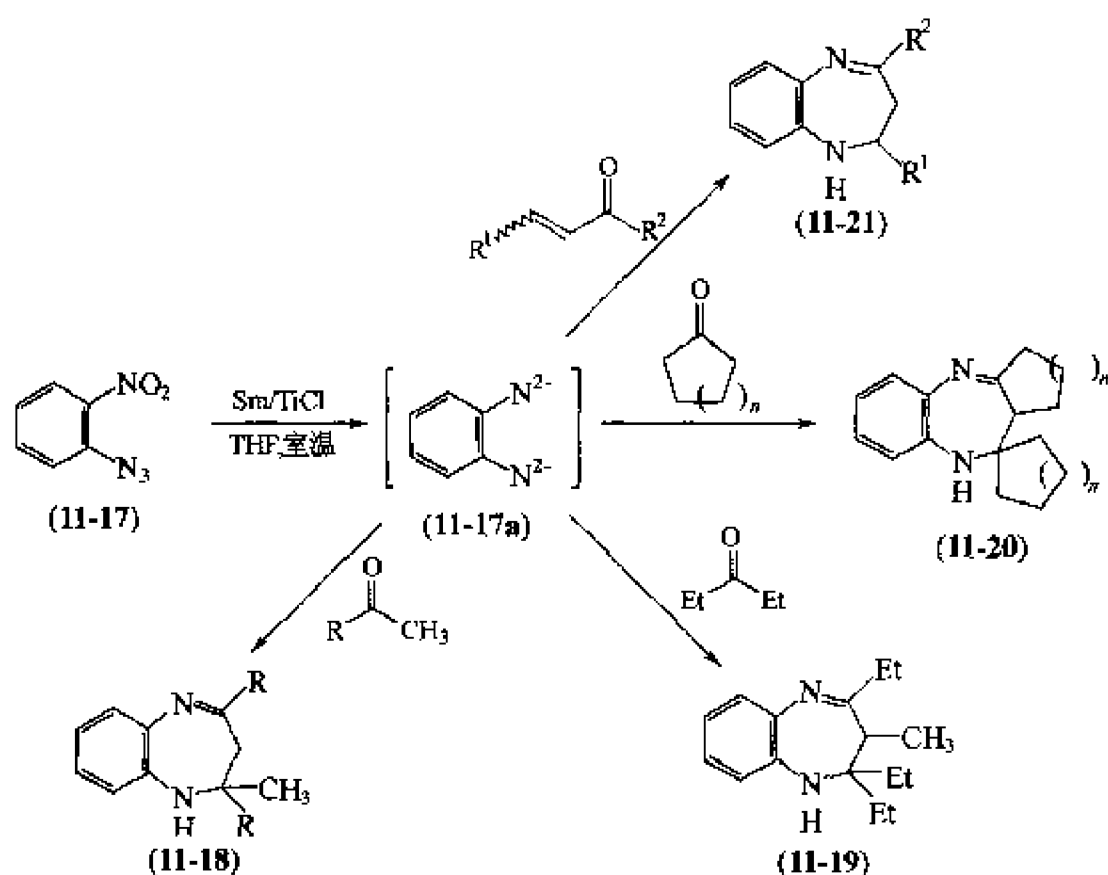




首次发现 Sm/$TiCl_4$ 体系还原邻硝基苯磺酰胺得到的活性中间体与醛、酮进行环化反应得到 3,4-二氢(2*H*)-1,2,4-苯并噻二嗪-1,1-二氧化合物[71] [式(11-67)]。



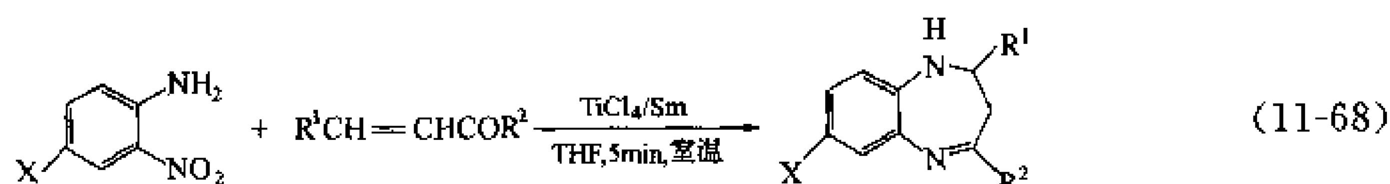
用 Sm/$TiCl_4$ 体系同时还原邻硝基苯基叠氮化合物(**11-17**)中的硝基和叠氮基得到活性双氮负离子中间体(**11-17a**)分别与含活泼甲基或亚甲基酮[72]和查尔酮[73]反应，合成了2,3-二氢-1*H*-1,5-苯并二氮杂䓬类化合物(**11-18**)～(**11-21**)（图式 11-16）。



图式 11-16 苯并二氮杂䓬类化合物的合成

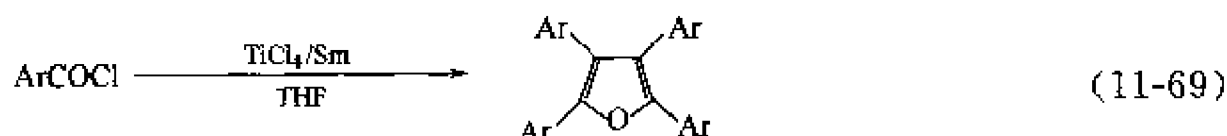
发现 Sm/$TiCl_4$ 体系也能诱导硝基二硫醚中的硝基和 S-S 键同时还原，从而合成一系列含硫和氮的杂环化合物[74]。

用 Sm/$TiCl_4$ 体系诱导邻硝基苯胺与查尔酮反应合成了 2,3-二氢-1*H*-1,5-苯并二氮杂䓬[75] [式(11-68)]。



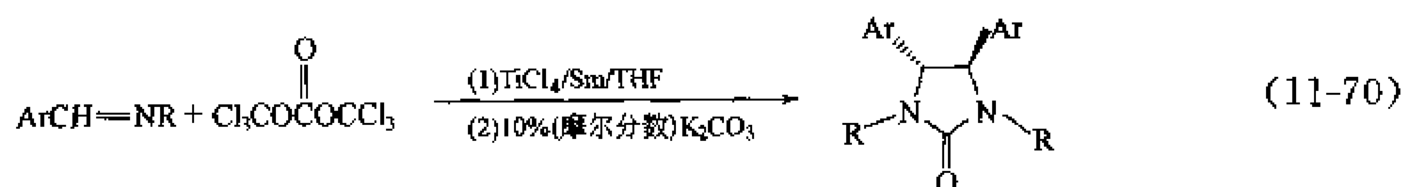
(11-68)

用 Sm/$TiCl_4$ 体系诱导芳酰氯的还原偶联合成了四芳基呋喃[76] [式(11-69)]。



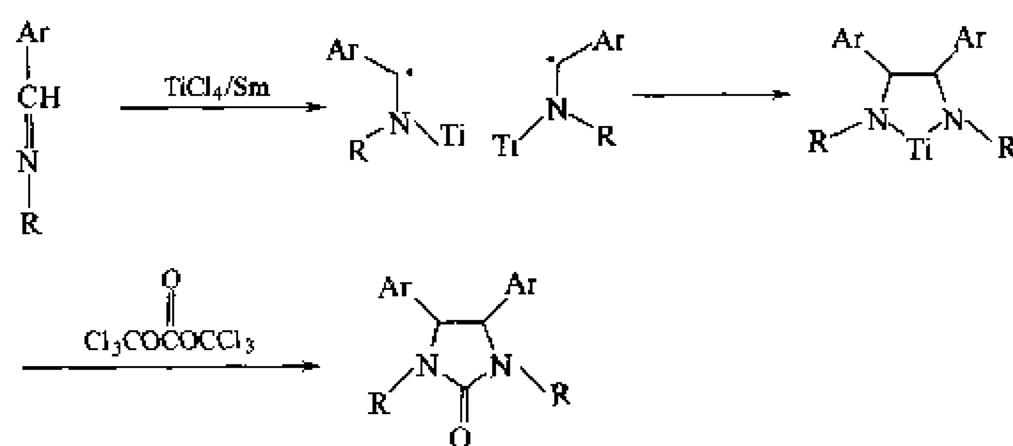
(11-69)

发现在 Sm/$TiCl_4$ 体系诱导下亚胺与三光气反应合成得到取代的咪唑啉酮[77] [式(11-70)]。



(11-70)

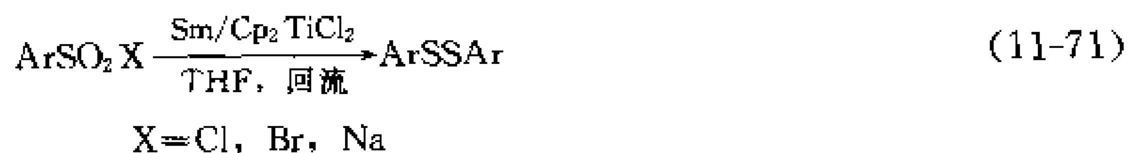
可能的反应机理见图式 11-17。



图式 11-17 Sm/$TiCl_4$ 体系诱导下亚胺与三光气反应

用 Sm/$TiCl_4$ 体系诱导硝基二硫醚中的硝基和 S-S 键同时还原而合成 2*H*-1,4-苯并噻嗪[78]。

作者等曾经用 Sm/Cp_2TiCl_2 体系将硝基和叠氮化合物还原成胺[79]，还原磺酰卤为二硫醚，并能实现亚砜的脱氧反应[80] [式(11-71)、式(11-72)]。



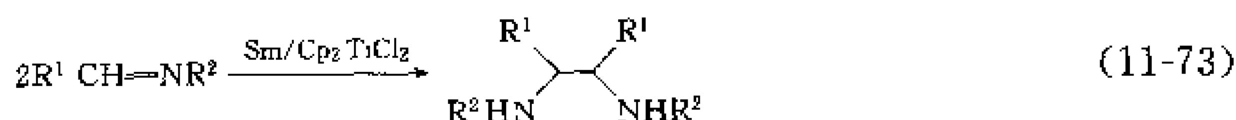
$$ArSO_2X \xrightarrow[\text{THF，回流}]{Sm/Cp_2TiCl_2} ArSSAr \quad (11\text{-}71)$$

X=Cl，Br，Na



$$PhSOCH_3 \xrightarrow{Sm/Cp_2TiCl_2} PhSCH_3 \quad (11\text{-}72)$$

同时还能促进亚胺的二聚反应[81] [式(11-73)]。



(11-73)

此外，作者等曾报道 Sm/$NiCl_2$/KI（催化剂）体系将芳基磺酰氯还原成二硫醚[82] [式(11-74)]。



$$ArSO_2Cl \xrightarrow[60℃，3h]{Sm/NiCl_2/\text{催化剂 KI}} ArSSAr \quad (11\text{-}74)$$

用 Sm/$NiCl_2$ 或 Sm/$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 体系可以还原断裂 S-S 键合成硫代酯[83]；用 Sm/

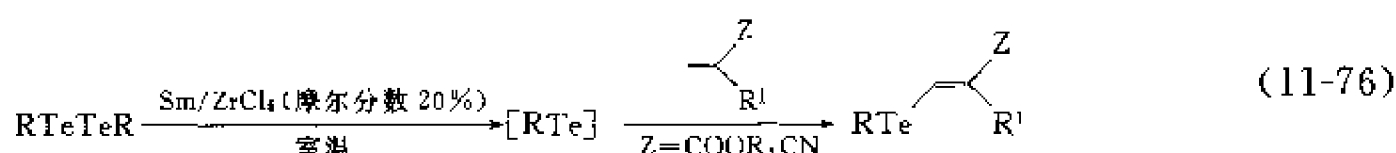
$CoCl_2$ 体系和 Sm/$CrCl_3$ 体系还原断裂硒-硒键合成了硒代酯[84]；用 Sm/$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 体系化学选择性还原叠氮化合物生成相应的胺[85]［式（11-75）］。



$$RN_3 \xrightarrow[\text{THF，室温}]{Sm/CoCl_2 \cdot 6H_2O} RNH_2 \qquad (11\text{-}75)$$

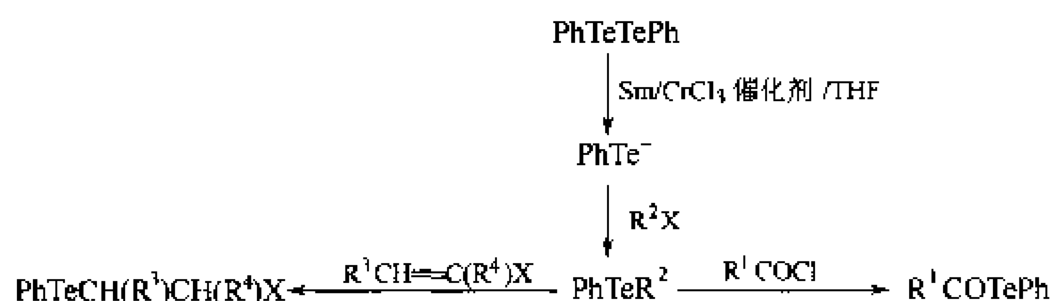
R＝芳基、烷基或芳酰基、芳磺酰基

用 Sm/$ZrCl_4$ 体系还原断裂二碲醚中的 Te-Te 键得碲负离子钐盐再与 α,β-不饱和酯（或腈）反应得到 β-碲代酯（或腈）[86]［式（11-76）］。



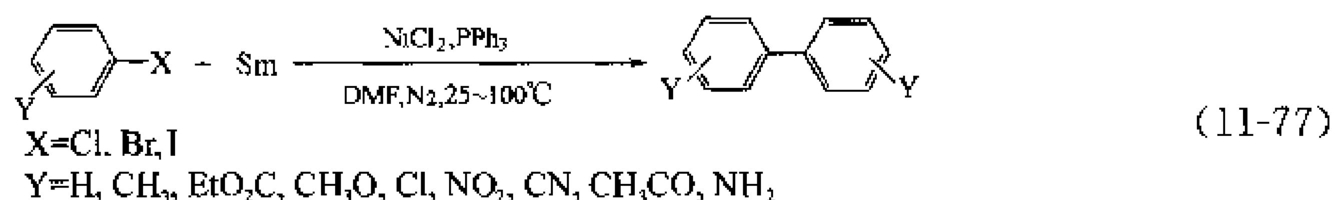
(11-76)

用 Sm/$CrCl_3$（催化剂）体系还原断裂二苯基二碲醚中的 Te-Te 键从而合成了碲代酯和不对称苯基碲醚[87]［图式 11-18］。



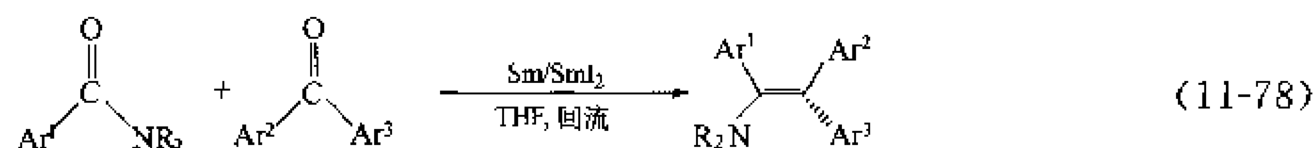
图式 11-18 碲代酯和不对称苯基碲醚的合成

用 Sm/$NiCl_2$/PPh_3 促进了芳卤代物的偶联反应得到了各种联苯[88]［式（11-77）］。



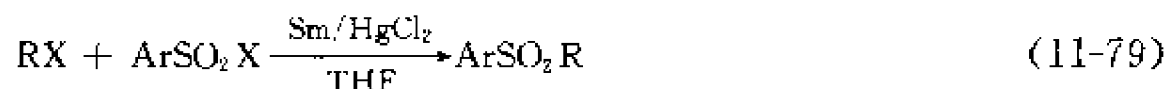
(11-77)

用 Sm/SmI_2 体系诱导的二芳基酮与芳酰胺的分子间脱氧偶联，合成得到多取代的烯胺[89]［式（11-78）］。



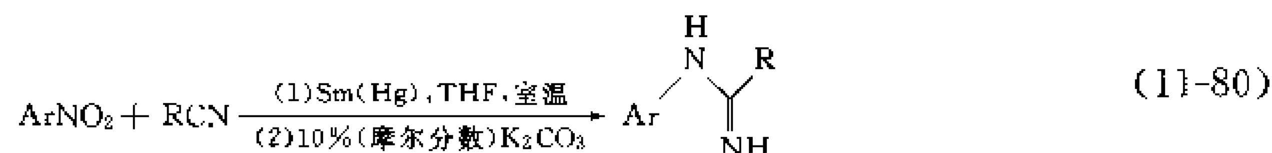
(11-78)

实现了用 Sm/$HgCl_2$ 体系从芳基磺酰氯与卤代烷合成砜[90]［式（11-79）］。



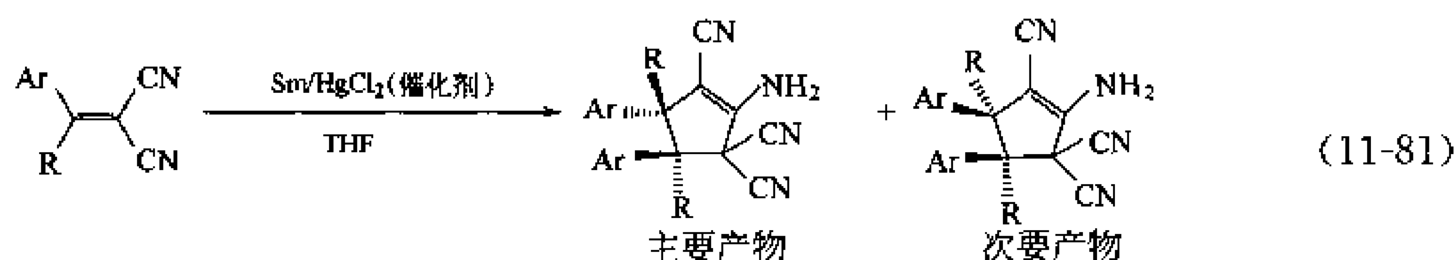
$$RX + ArSO_2X \xrightarrow[THF]{Sm/HgCl_2} ArSO_2R \qquad (11\text{-}79)$$

用 Sm/$HgCl_2$（催化剂）体系诱导了腈与硝基化合物的还原偶联合成脒类化合物[91]［式（11-80）］。



(11-80)

用 Sm/$HgCl_2$（催化剂）体系诱导了 1,1-二氰基烯烃的还原偶联环化合成三芳基环戊烯胺[92]［式(11-81)］。

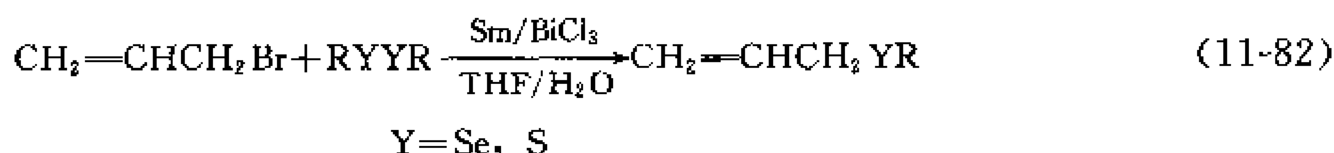


(11-81)

11.3.2.2 钐/金属氯化物体系在含水介质中的反应研究

将有机反应物置于含水介质中进行反应符合当前绿色化学的要求，作者等发现许多 Sm/MCl_n 体系可以在含水介质中促进有机反应。

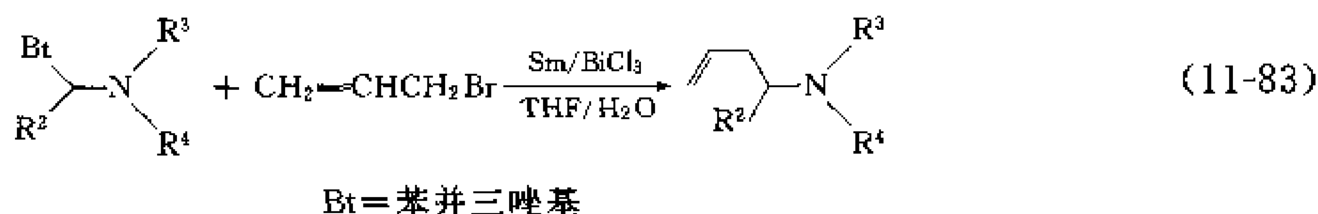
在含水溶液中，用 $Sm/BiCl_3$ 体系产生的活性金属铋促进烯丙基溴与二硫醚、二硒醚反应得到相应的烯丙基硒醚和烯丙基硫醚[93] [式(11-82)]。



$$CH_2=CHCH_2Br+RYYR \xrightarrow[THF/H_2O]{Sm/BiCl_3} CH_2=CHCH_2YR \quad (11\text{-}82)$$

Y=Se，S

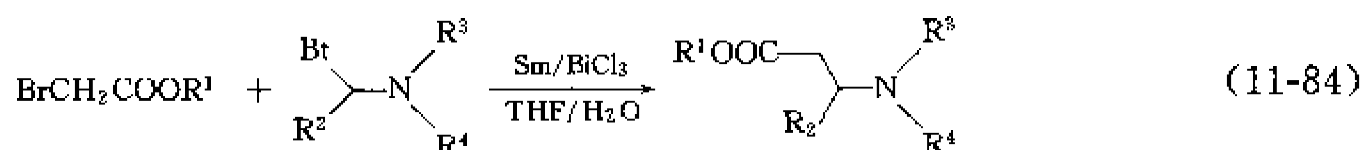
烯丙基溴与 *N*-烷基苯并三唑反应合成高烯丙基胺[94] [式 (11-83)]。



(11-83)

Bt=苯并三唑基

α-溴代酯分别与二硒醚和 *N*-烷基苯并三唑反应合成 α-硒代酯和 β-氨基酯[95] [式(11-84)]。



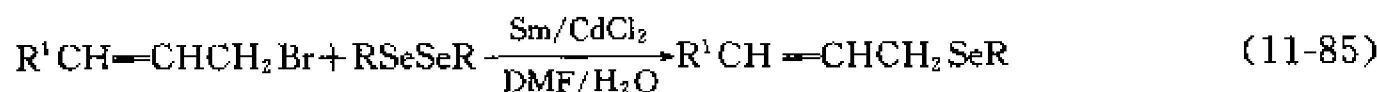
(11-84)

苄基溴与二硫醚反应合成苄基硫醚[96]。

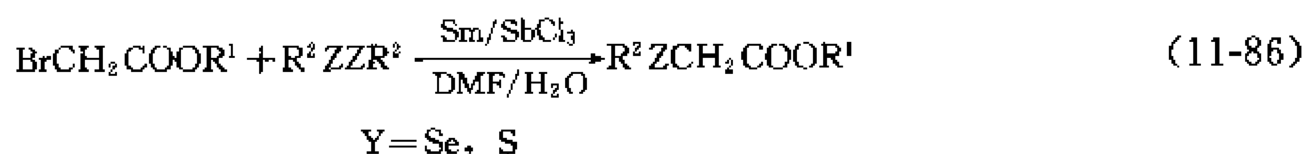
$Sm/SbCl_3$ 体系产生的活性锑也能促进以上某些反应[97]。

在含水溶液中，用 $CdCl_2 \cdot H_2O/Sm$ 体系产生活性镉促进了烯丙基溴或 α-溴代酯与二硒醚反应合成了烯丙基硒醚或 α-硒代酯[98] [式(11-85)、式(11-86)]。

$$R^1CH=CHCH_2Br+RSeSeR \xrightarrow[DMF/H_2O]{Sm/CdCl_2} R^1CH=CHCH_2SeR \quad (11\text{-}85)$$

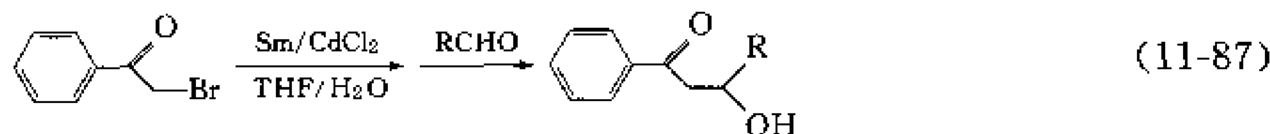


$$BrCH_2COOR^1+R^2ZZR^2 \xrightarrow[DMF/H_2O]{Sm/SbCl_3} R^2ZCH_2COOR^1 \quad (11\text{-}86)$$



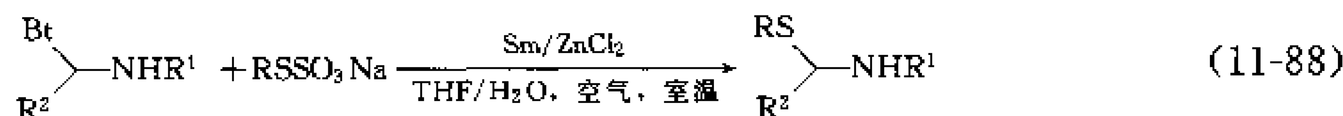
Y=Se，S

α-溴代酮与醛进行 Reformatsky 反应合成 β-羟基酮[99] [式(11-87)]。



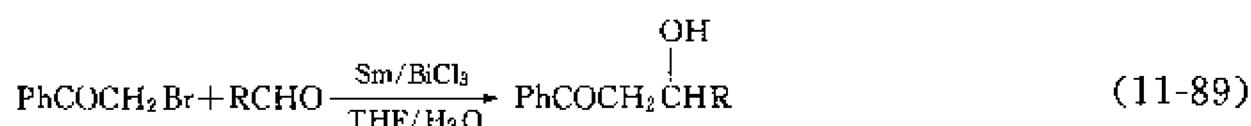
(11-87)

用 $Sm/ZnCl_2$ 体系在含水溶液中通过 α-苯并三唑烷基胺和烷基硫代硫酸钠合成 α-氨基硫醚[100] [见式(11-88)]。芳族醛酮进行醛酮频哪醇偶联[101]。



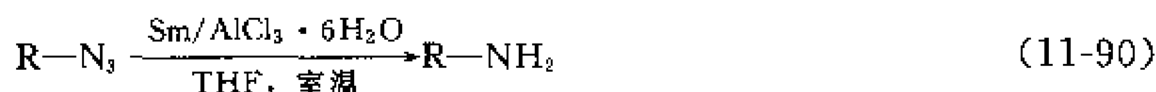
(11-88)

在 THF-H_2O 溶液中，$Sm/BiCl_3$ 体系介入的 α-溴代苯乙酮与醛的 Reformastky 型反应[102] [式(11-89)]。



(11-89)

用 $Sm/NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 体系还原叠氮化合物为相应的胺[103]，用 $Sm/AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 促进叠氮化合物选择性还原为胺[104] [式 (11-90)]。



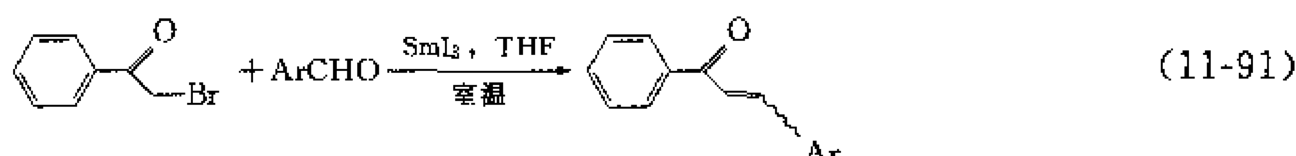
(11-90)

R=C_6H_5，p-BrC_6H_4，p-IC_6H_4，p-MeC_6H_4，o-$NO_2C_6H_4$，n-C_7H_{15}，C_6H_5CO，m-C_6H_5CO，$C_6H_5SO_2$，p-$MeC_6H_4SO_2$，CH_2COOMe，C_6H_5CH=CO

11.4 三碘化钐在有机合成中的应用研究

三碘化钐是作为一个中等强度的路易斯酸而应用于有机合成。

作者等发现用 SmI_3 也能促进 α-溴代酮与醛发生偶联反应，生成 α,β-不饱和酮[105] [式(11-91)]，并能促进 α-溴代酮在无水乙腈中与烷硒基溴反应得到 α-硒代酮[106] [式(11-92)]。

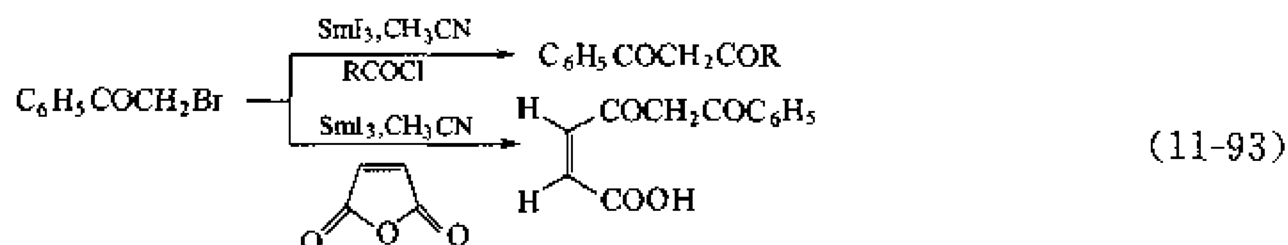


(11-91)



(11-92)

在 SmI_3 作用下 α-溴代酮还能与酰氯、酸酐偶联，生成 β-二酮类化合物[107] [式 (11-93)]。



(11-93)

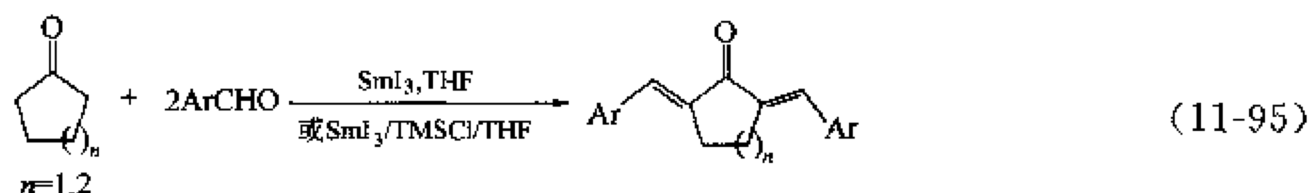
SmI_3 还能促进 β-二酮和 β-酮酸酯与醛的 Aldol 缩合反应[108] [式(11-94)]。



(11-94)

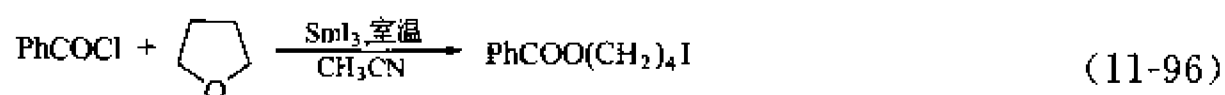
X=$COCH_3$，$COOCH_3$

SmI_3 能催化环酮与芳醛的双分子缩合，简便地生成 α,α'-双取代苯亚甲基环酮[109] [式(11-95)]。

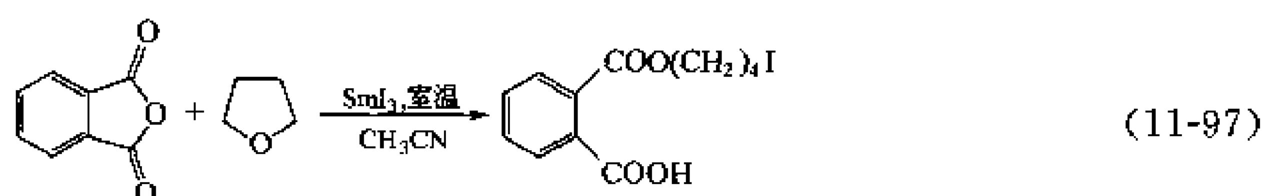


(11-95)

在 SmI_3 作用下，酰氯或酸酐和四氢呋喃发生酰化开环[110] [式(11-96)，式(11-97)]。

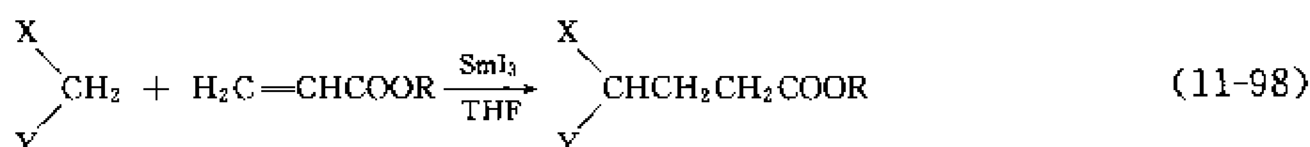


(11-96)



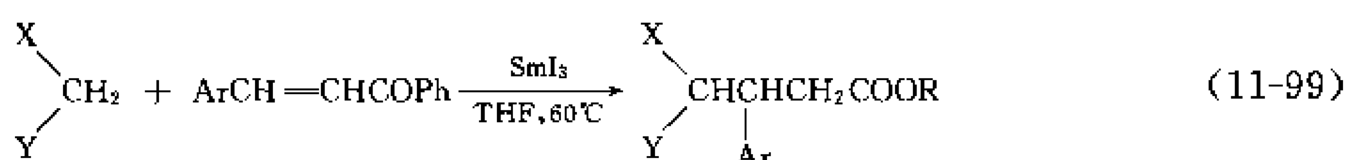
(11-97)

在 SmI_3 作用下含活泼亚甲基化合物能与 α,β-不饱和酯（腈）[111]及查尔酮[112]进行共轭加成反应。在 SmI_3 作用下，还实现了 α-溴代酮、醛和含活泼亚甲基化合物的三组分加成反应[113] [式(11-98)～式(11-100)]。

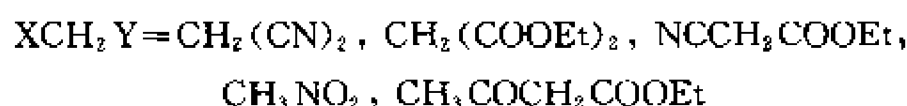


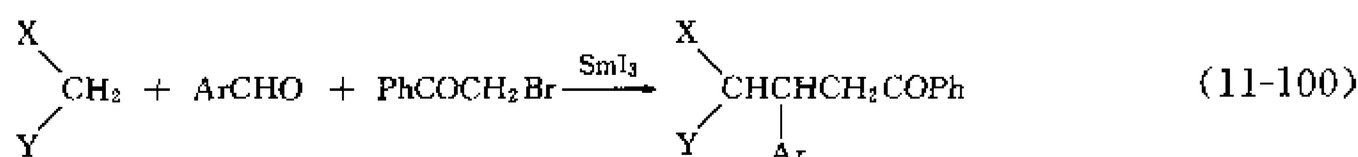
(11-98)





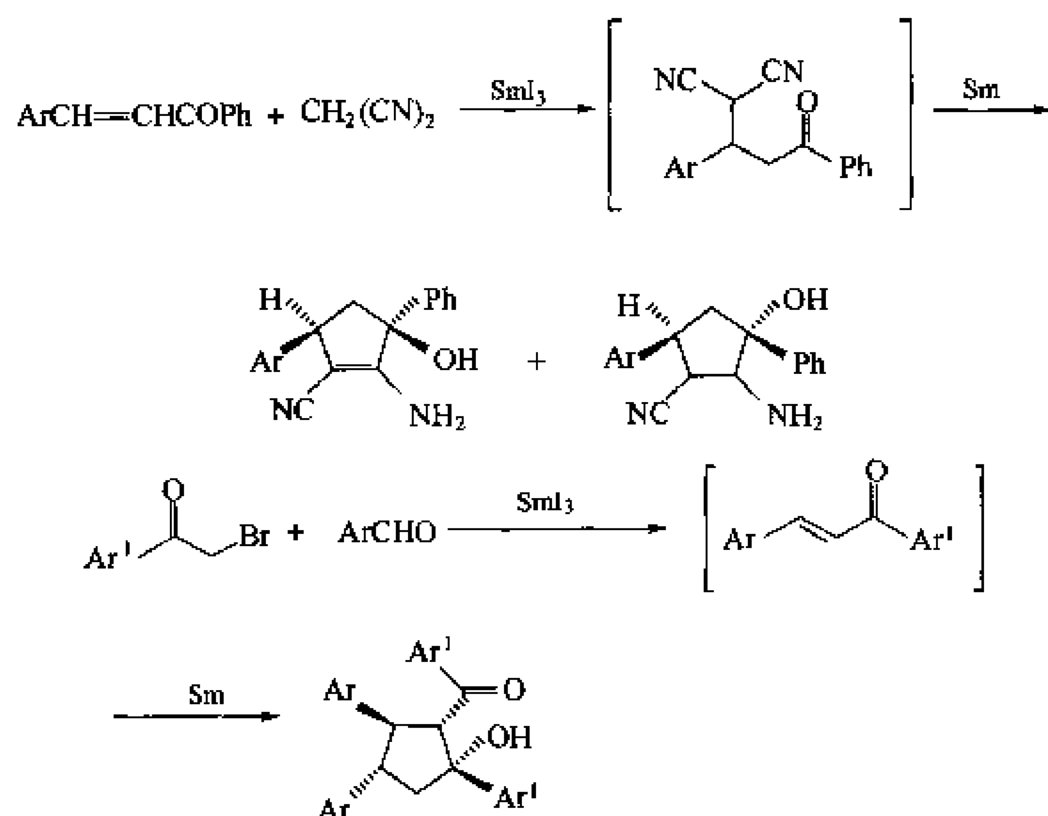
(11-99)





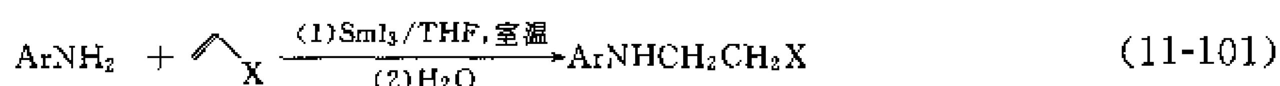
(11-100)

最近，作者等还巧妙地把 SmI_3 和金属 Sm 的反应特性结合起来，实现了 SmI_3 和 Sm 促进的串联反应[114,115] [图式(11-19)]。



图式 11-19 SmI_3 和 Sm 促进的串联反应

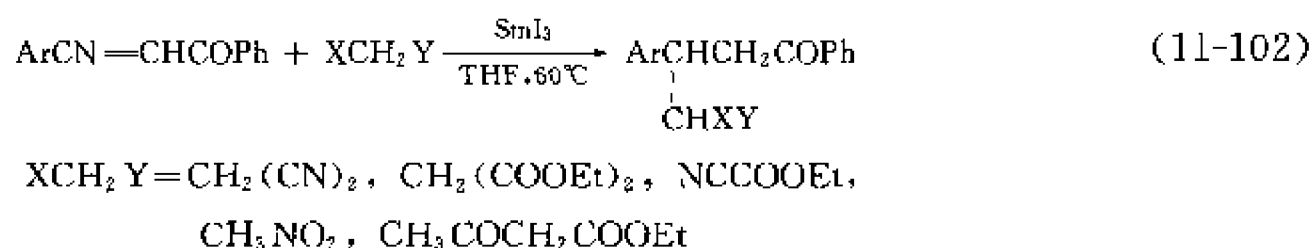
三碘化钐尚能促进芳胺与 α,β-不饱和羧酸衍生物的共轭加成反应[116][式(11-101)]。



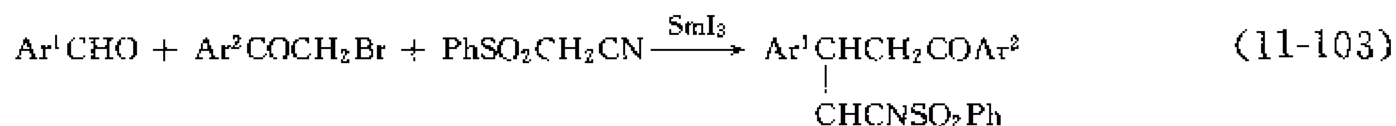
(11-101)



用 SmI_3 促进了活泼亚甲基化合物对查尔酮的 Michael 加成[117] [式(11-102)]。



用 SmI_3 促进了醛、α-卤代酮和苯磺酰基乙腈的三组分一锅法反应[118] [式(11-103)]。



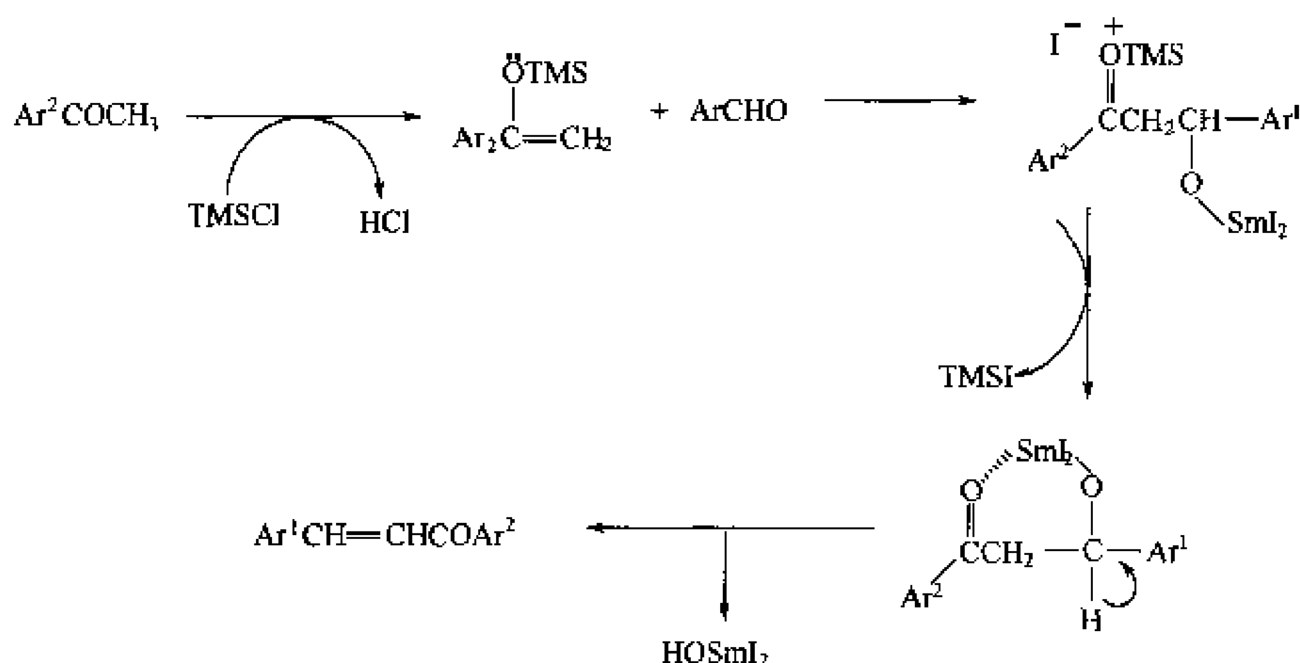
实现了 SmI_3 介入的苯甲酰甲基硫氰酸酯的去硫化及其用于碳-碳键的生成[119] [式 (11-104)]。



用 SmI_3/TMSCl 促进了改良的 Mukayama aldol 缩合，简便地合成了查尔酮[120] [式(11-105)]。

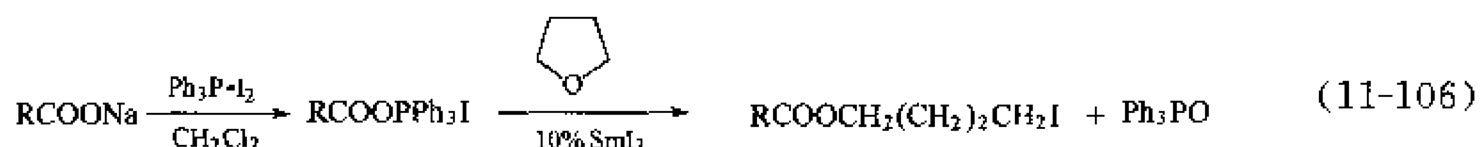


可能的反应机理见图式 11-20。

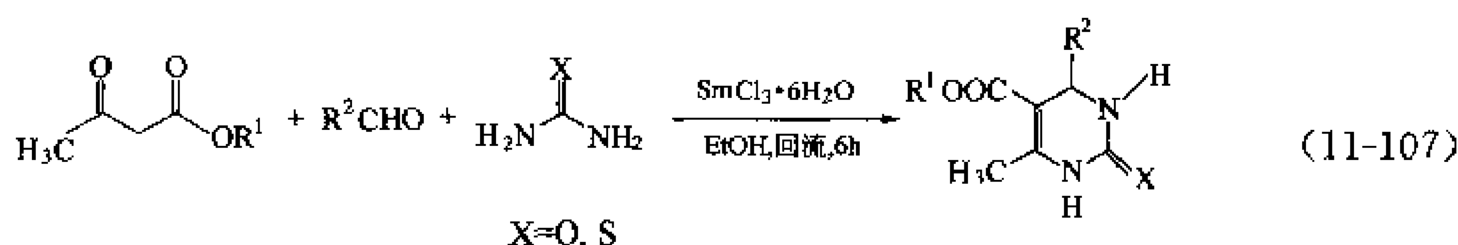


图式 11-20　SmI_3/TMSCl 促进查尔酮的合成反应

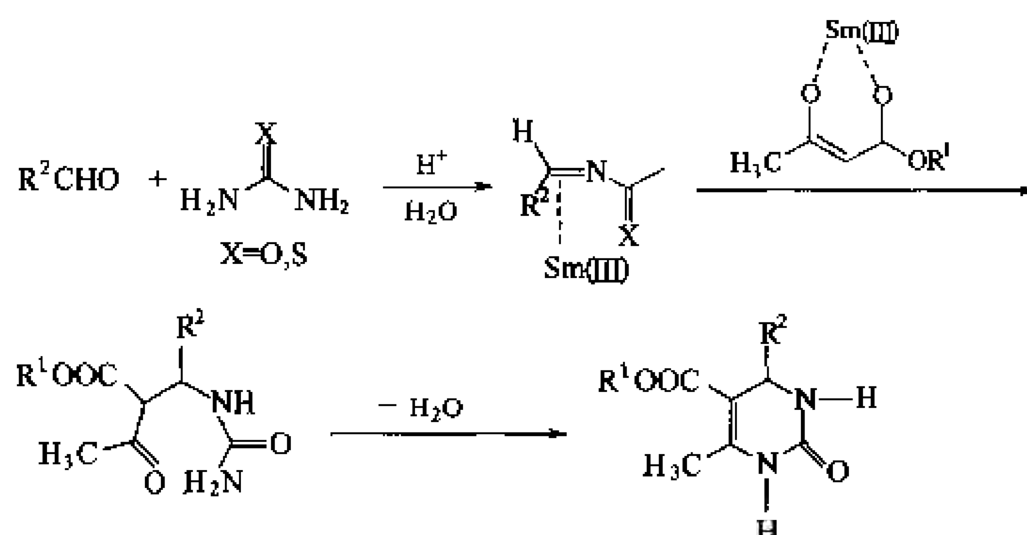
实现了 SmI_3 催化下，碘化酰氧基鏻使四氢呋喃开环，生成羧酸碘代丁酯[121] [式(11-106)]。



首次实现用 $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ 催化的 Biginelli 反应从 β-酮酸酯、醛、尿素一锅法合成了 3,4-二氢嘧啶-2(1*H*)-酮[122] [式(11-107)，图式 11-21]。

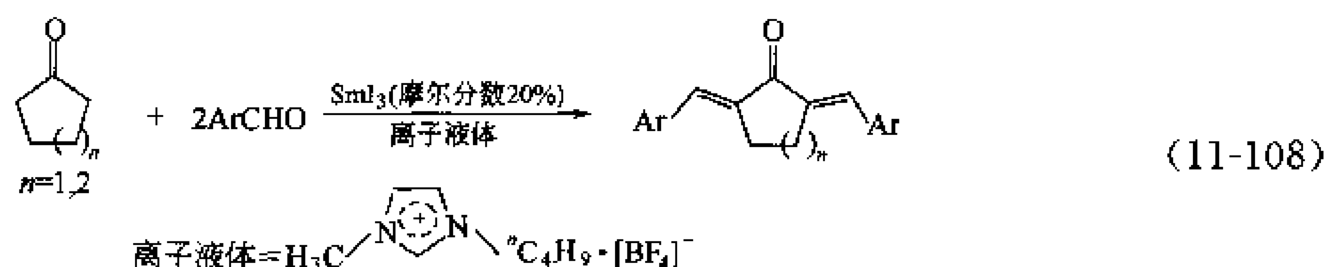


(11-107)



图式 11-21　3,4-二氢嘧啶-2(1*H*)-酮的合成反应机理

实现了 SmI_3 催化下，环酮与两分子芳醛的缩合反应[123]。



(11-108)

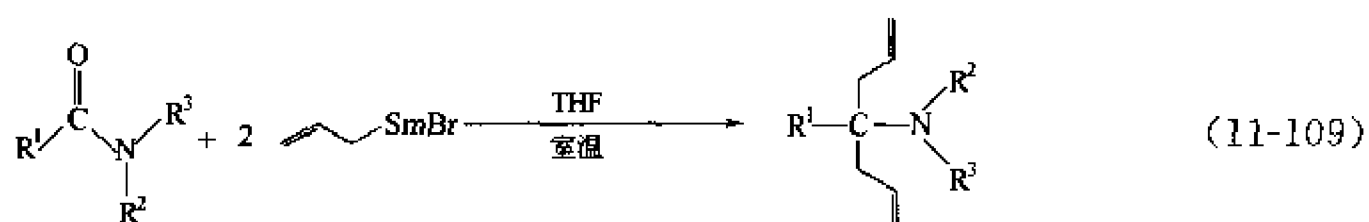
11.5　有机钐试剂用于有机合成的研究

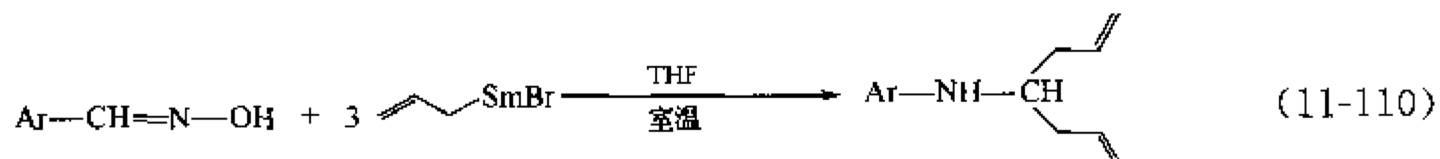
有机钐试剂是具有 Sm-C σ 键的化合物，其性质与格氏试剂类似。作者曾首次制备得烯丙基溴化钐。由于 Sm^{2+} 离子半径比 Mg^{2+} 大，配位能力高，f 轨道对 σ 键和 π 键的成键有一定的贡献，所以烯丙基溴化钐比相应的格氏试剂稳定，不易生成自身偶联的副产物，而且选择性好。作者等发展了一些烯丙基溴化钐的有机反应。

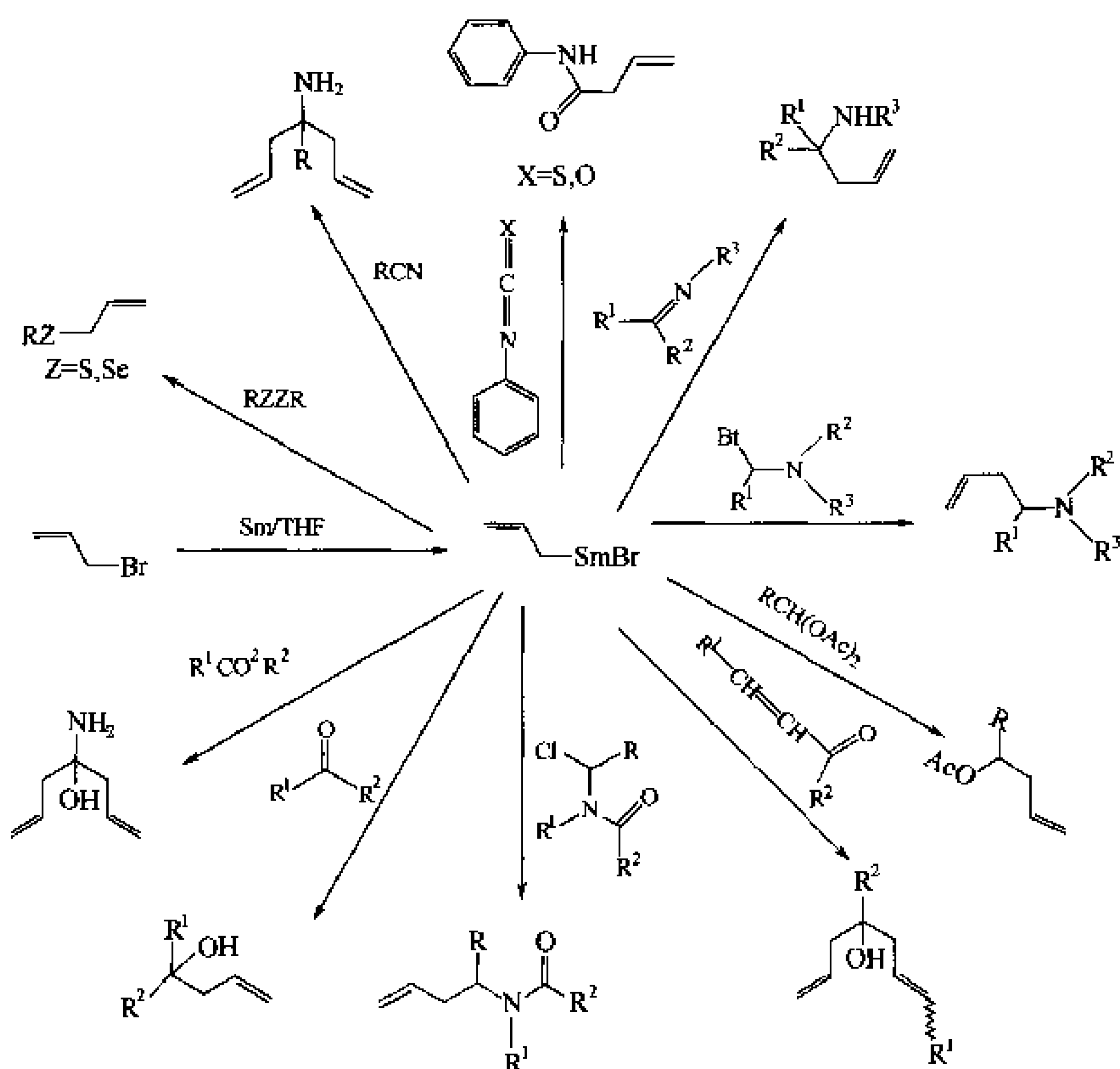
用金属钐与烯丙基溴在四氢呋喃中制得烯丙基溴化钐（钐格氏试剂）后分别与亚胺反应合成高烯丙基胺[124]，与 *N*-烷基苯并三唑反应得到各种取代的高烯丙基胺[125]，与腈反应合成 α,α′-二烯丙基取代甲胺[126]，与异氰酸酯和异硫氰酸酯反应得酰胺和硫代酰胺[127]，与二芳基二硒醚反应合成烯丙基芳基硒醚[128]，与二硫醚反应合成烯丙基硫醚[129]，对 α,β-不饱和硝基化合物进行共轭加成反应[130]，与偕二乙酸基缩醛反应生成高烯丙基醚的乙酸酯[131]，与 *N*-甲酰基苯胺的双烯基化反应[132]，以及与醛、酮、酯、α,β-不饱和酮反应生成相应的化合物[133]等（见图式 11-22）。

首次发现含有一个 N-H 键的内酰胺和开链酰胺以及内酯与烯丙基溴化钐反应进行直接的偕二烯丙基化构筑成季碳中心的化合物[134]［图式 11-23］。

通过烯丙基溴化钐分别与甲酰苯胺和肟反应，实现了偕二烯丙基甲基-*N*-芳基胺的合成[135]［式(11-109)、式(11-110)］。



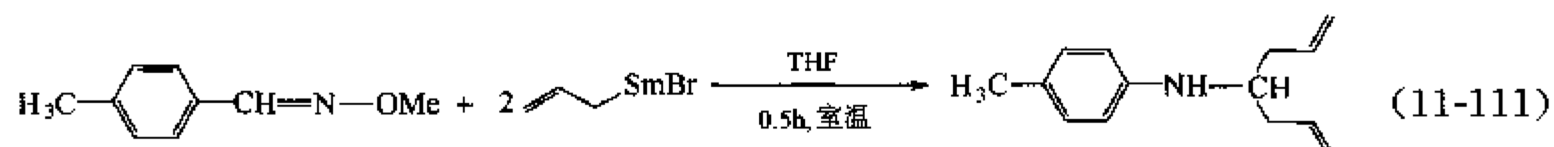




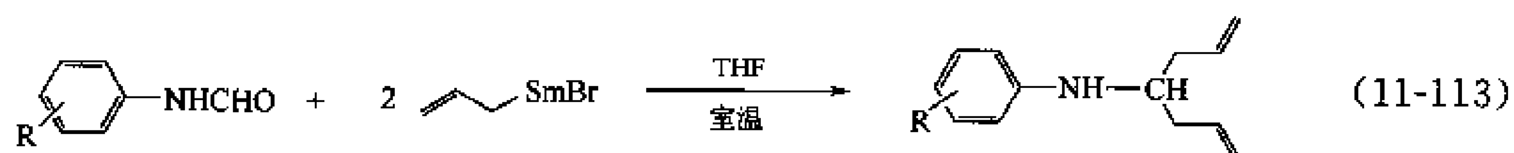
图式 11-22 烯丙基溴化钐参与的一系列反应

该反应可能经过一个 Beckman 重排的机理，见图式 11-24。

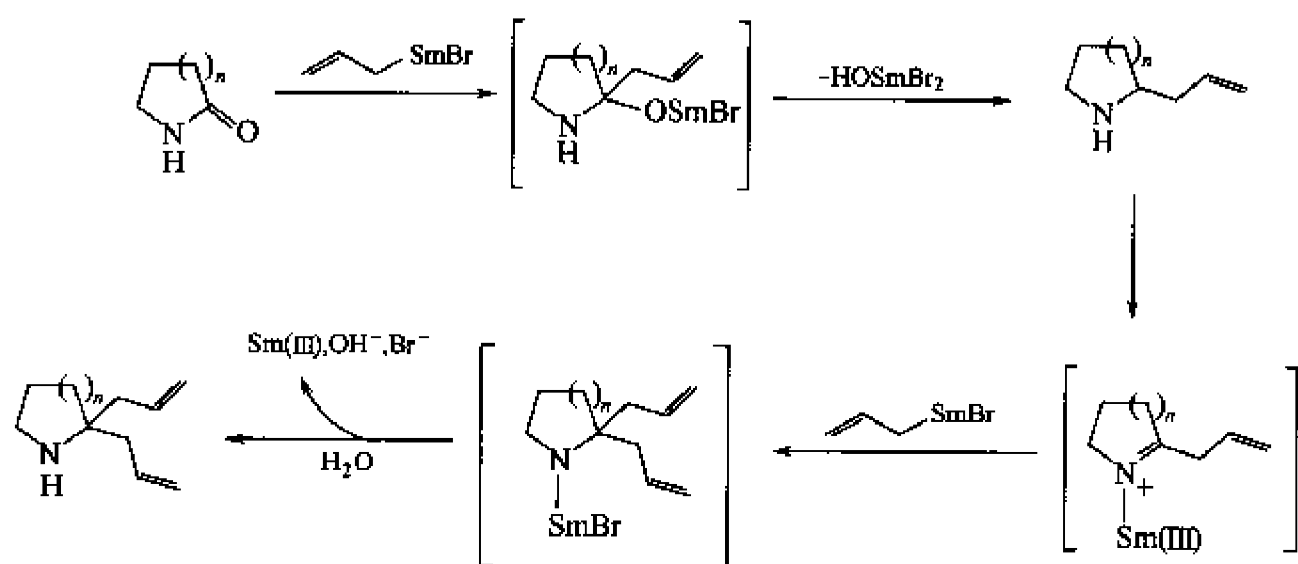
其他类似底物的反应也支持这一机理［式(11-111)～式(11-113)］。

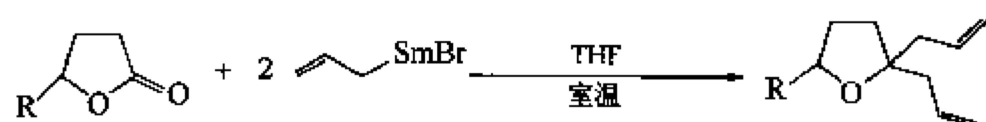


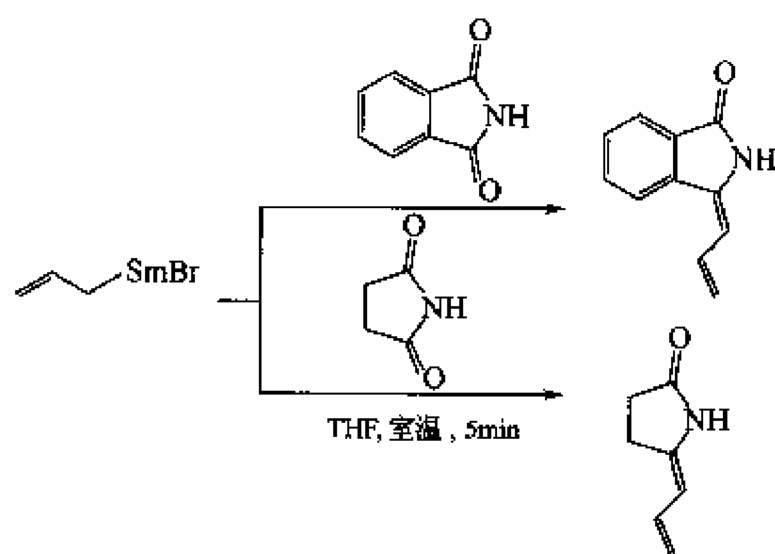




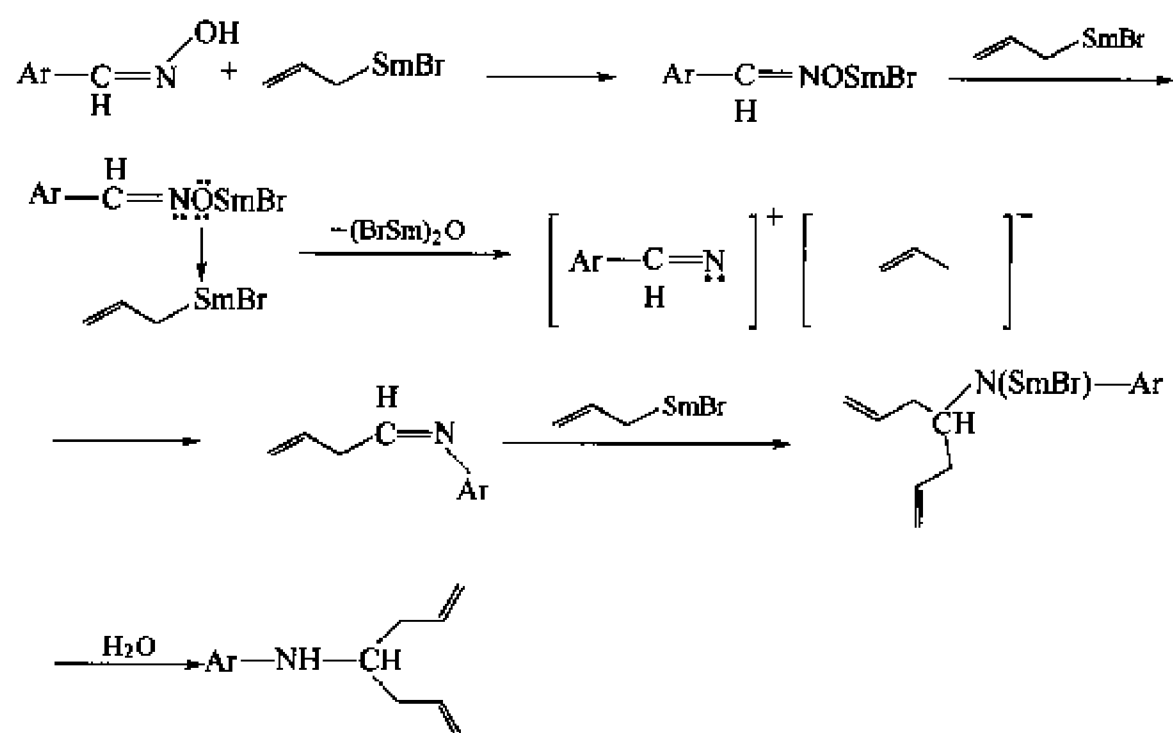
(11-113)





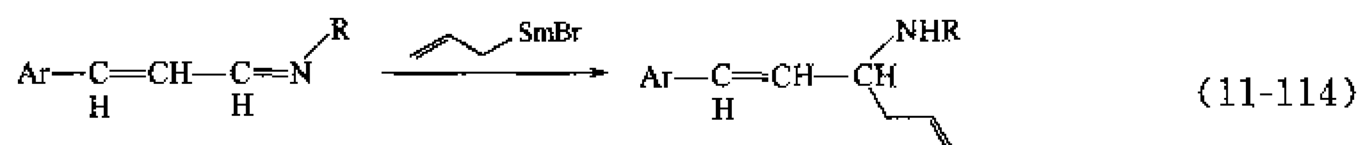


图式 11-23 内酰胺和内酯与烯丙基溴化钐的反应



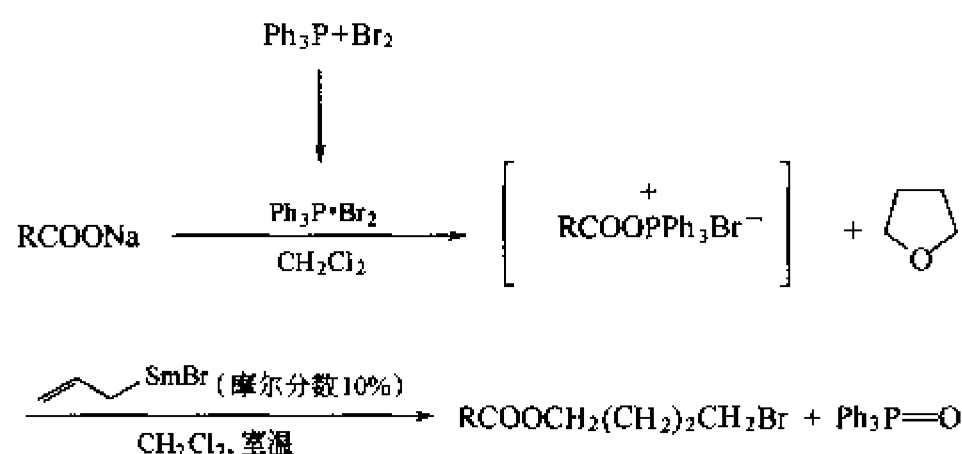
图式 11-24 肟与烯丙基溴化钐的反应机理

通过烯丙基溴化钐对 α,β-不饱和亚胺的 1,2-加成，得到了高 β',γ'-不饱和胺[136] [式(11-114)]。



(11-114)

发现在烯丙基溴化钐催化下溴化酰氧基三苯基鏻能使四氢呋喃开环生成羧酸-4-溴代丁酯[137]（图式 11-25）。



图式 11-25 四氢呋喃开环生成羧酸-4-溴代丁酯的反应

11.6 展望

上述钐试剂（二碘化钐、金属钐、三碘化钐、烯丙基溴化钐）促进的各类反应均具有反应条件温和、中性、易操作和反应产率高的优点，有的反应还能在含水介质中进行。

Corey[138]曾指出：二碘化钐的特殊优点在于环化反应、碳-碳键的形成、立体控制和选择性反应。但其缺点之一是需用化学计量。对于用催化量二碘化钐促进的有机反应的研究虽然很早就有，但仍相对薄弱，尚有较多的发展空间。

鉴于钐试剂特有的立体选择性，钐试剂适用于天然产物复杂分子的合成。利用手性配体合成各种具有光学活性的钐试剂用于手性合成更是一个新兴的领域，同时也将扩大钐试剂的品种。

由于二碘化钐对空气极为敏感，因此，直接用廉价的金属钐作为还原偶联试剂，已在很多的单电子转移反应中成功地替代丁极易被氧化而价贵的二碘化钐[2g]，而且在某些情况下，金属钐尚可用含水溶液、离子液体或 DMF 等非质子极性溶剂代替醚类溶剂，因而更有利于工业化。

稀土金属在有机合成中的应用是当前金属有机化学研究的热点之一。中国稀土金属储藏量居世界首位，应该积极开发利用中国的丰富稀土金属资源。开展钐试剂在有机合成中的应用仍具有重大的理论意义和广阔的应用前景。

参 考 文 献

1 Girard P, Namy J L, Kagan H B. J Am Chem Soc, 1980, 102: 2693

2 (a) Molander G A. Samarium and Ytterbium Reagents. in: Trost B M, Fleming I, eds. Comprehensive Organic Synthesis. Pergamon Press, 1991. Vol 1. 251; (b) Molander G A. Chem Rev, 1992, 92: 29; (c) Imamoto T. Lanthanides in Organic Synthesis. London: Academic Press London, 1994. 4; (d) Molander G A. Acc Chem Res, 1995, 31;

603; (e) Molander G A, Harris C R. Chem Rev, 1996, 96: 307; (f) Krief A, Laval A M. Chem Rev, 1999, 99: 745; (g) Banik B K. Eur J Org Chem, 2002, 2431
3 Steel P G. J Chem Soc, Perkin Trans 1, 2001, 42: 2727
4 Zhang Y M, Liu T C, Lin R H. Synth Commun, 1988, 18: 2003
5 张永敏，林荣辉，刘田春. 化学学报，1990，48：577
6 Ying T K, Bao W L, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 1995, 36: 3885
7 Liu Y K, Wu H Y, Zhang Y M. Synth Commun, 2001, 31: 47
8 (a) Zhou L H, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 1997, 38: 8063; (b) Zhou L H, Zhang Y M. J Chem Soc, Perkin Trans 1, 1998, 2399
9 Zhou L H, Zhang Y M. Synth Commun, 2000, 30: 597
10 Li Z F, Zhang Y M. Chin J Chem, 2001, 19: 634
11 Zhou L H, Zhang Y M. Synthesis, 2000, 154
12 Zhou L H, Zhang Y M, Shi D Q. Tetrahedron Lett, 1998, 39: 8491
13 Liu Y K, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 2001, 42: 5745.
14 Ma Y M, Zhang Y M, Zhou L H. J Chem Res (S), 2000, 250
15 Liu Y K, Zhang Y M, Liu X. Chin J Chem, 2001, 19: 500
16 Ma Y M, Zhang Y M, Chem J Synthesis, 2001, 1004
17 Xu X L, Zhang Y M. J Chem Soc, Perkin Trans 1, 2001, 2836
18 Xu X L, Zhang Y M. Synth Commun, 2002, 32 (12): 1891
19 Zhou L H, Zhang Y M. J Chem Soc, Perkin Trans 1, 1998, 2899
20 Su W K, Li Y S, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2001, 32
21 Zhong W H, Chen X Y, Zhang Y M. Synth Commun, 2002, 32: 1085~1090
22 Chen X Y, Zhong W H, Zhang Y M. Heteroatom Chem, 2002, 13: 302~306
23 Wang X X, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 2002, 43: 5431
24 Fan X S, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 2002, 43: 7001
25 Wang X X, Zhang Y M. Synth Commun, 2002, 32: 3617
26 Zhong W H, Zhang Y M, Chen X Y. J Indian Chem Soc, 2001, 78: 316
27 Xu X L, Zhang Y M. Chin J Chem, 2002, 20: 1463
28 Fan X S, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 2002, 43: 1863
29 Li Z. F, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2001, 522
30 Fan X S, Zhang Y M. Tetrahedron, 2003, 59: 1917
31 Li Z F, Zhang Y M. Heteroatom Chem, 2003, 14: 46
32 Jia X, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 1994, 35: 8833
33 Jia X, Zhang Y M. Synth Commun, 1994, 24: 2893
34 Guo HY, Zhang Y M. J Chem Res (S), 1999, 342
35 Guo HY, Zhang Y M. Synth Commun, 2000, 30: 1879
36 包伟良. [理学博士学位论文]. 杭州：杭州大学，1996
37 Huang Y, Zhang Y M, Huang L. Synth Commun, 1996, 26: 2911
38 (a) Jia X, Zhang Y M. Synth Commun, 1994, 24: 387; (b) Lu G L, Zhan Z P, Zhang Y M. Synth Commun, 1998, 28: 3657
39 (a) Zhang Y M, Yu Y P. Synth Commun, 1993, 23: 189; (b) Bao W L, Zhang Y M, Zheng Y F. Synth Commun, 1996, 26: 3277; (c) Bao W L, Zhang Y M, Zheng Y F. Org Prep Proc Int, 1997, 29: 311; (d) Lu G L, Zhang Y M. Synth Commun, 1998, 28: 4501
40 Bao W L, Zhang Y M. Synth Commun, 1995, 25: 1913
41 Bao W L, Zhang Y M, Chen S W. Synth Commun, 1994, 24: 1339
42 Bao W L, Zhang Y M. Synth Commun, 1995, 25: 143
43 (a) Zhang S L, Zhang Y M. J Chem Res (S), 1998, 48; (b) Zhang S L, Zhang Y M. J Chem Res (S), 1998, 350;

(c) Zhang S L, Zhang Y M. Chin Chem Lett, 1998, 9: 48; (d) Zhang S L, Zhang Y M. Synth Commun, 1998, 28: 3999; (e) Zhang S L, Zhang Y M. Chin Chem Lett, 1998, 9: 885; (f) Zhang S L, Zhang Y M. Heteratom Chem, 1999, 10: 471

44 (a) Chen X Y, Zhong W H, Zhang Y M. Chin Chem Lett, 2001, 11: 387; (b) Zhong W H, Chen X Y, Zhang Y M. J Indian Chem Soc, 2001, 78: 314; (c) Zhong W H, Zhang Y M, Chen X Y. Heteroatom Chem, 2001, 12: 156~160; (d) Zhong W H, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 2001, 42: 3125; (e) Chen X Y, Zhong W H, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2000, 386; (f) Zhong W H, Chen X Y, Zhang Y M. Synth Commun, 2001, 31: 13

45 Zhong W H, Zhang Y M, Chen X Y. Heteroatom Chem, 2001, 12: 156

46 Huang Y, Zhang Y M, Wang Y L. Tetrahedron Lett, 1997, 38: 105

47 Huang Y, Zhang Y M, Wang Y L. Synth Commun, 1997, 27: 1043

48 黄有. [理学博士学位论文]. 杭州: 杭州大学, 1996

49 Wang L, Zhou L H, Zhang Y M. Synlett, 1999, 1065

50 Xu X L, Zhang Y M. Synth Commun, 2002, 32: 2643

51 (a) Alkane N, Kanagawa Y, Nishiyama Y, Ishii Y. Chem Lett, 1992, 2431; (b) Akane N, Hatano T, Kusai H, Nishiyama Y, Ishii Y. J Org Chem, 1994, 59: 902

52 Yu M X, Zhang Y M. Org Prep Proc Int, 2001, 33: 187

53 Wang L, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 1998, 39: 11129

54 Wang L, Zhang Y M. Tetrahedron, 1999, 55: 10695

55 Liu X, Liu Y K, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 2002, 43: 6787

56 Wang L, Zhang Y M. Synth Commun, 1998, 28: 3991

57 Wang L, Zhang Y M. Heteroatom Chem, 1999, 10: 203

58 (a) Guo H Y, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2001, 26; (b) Liu Y K, Zhang Y M. Org Prep Proc Int, 2001, 33: 372

59 Wang X X, Zhang Y M. Chin Chem Lett, 2002, 13: 499

60 Zheng X L, Zhang Y M. Chin J Chem, 2002, 20: 925

61 Liu Y J, Liu X, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 2003, 44: 1667

62 Liu Y J, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 2003, 44: 4291

63 Rieke R D. Acc Chem Res, 1977, 10: 301

64 Rieke R D, Hanson M V. Tetrahedron, 1997, 53: 1925

65 McMurry J E, Fleming M P. J Am Chem Soc, 1974, 96: 4708

66 Zhou L H, Zhang Y M. Tetrahedron, 2000, 56: 2953

67 Ma Y M, Zhang Y M. Org Prep Proc Int, 2000, 32: 567

68 Zhou L H, Zhang Y M. Synth Commun, 1998, 28: 249

69 Ma Y M, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2000, 388

70 Ma Y M, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2001, 108

71 Zhong W H, Chen X Y, Zhang Y M. Chin J Chem, 2000, 18: 292

72 Zhong W H, Chen X Y, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 2001, 42: 73

73 钟为慧. [理学博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2001

74 (a) Zhong W H, Chen X Y, Zhang Y M. Synth Commun, 2000, 30: 4451; (b) Zhang Y M, Zhong W H, Chen X Y. Chin J Chem, 2001, 19: 189

75 Ma Y M, Zhang Y M. Synth Commun, 2002, 32: 165

76 Li Z F, Zhang Y M, Liu Y K. J Indian Chem Soc, 2002, 79: 188

77 Li Z F, Zhang Y M. Synth Commun, 2002, 32: 2613

78 Xu X L, Zhang Y M. Synth Commun, 2002, 32: 1891

79 (a) Huang Y, Zhang Y M, Wang Y L. Synth Commun, 1996, 26: 2911; (b) Huang Y, Liao P H, Zhang Y M, Wang Y L. Synth Commun, 1997, 27: 1059

80 Hung Y, Guo HY, Zhang Y M. J Chem Res (S), 1999, 214; Zhang Y M, Yu Y P, Bao W L. Synth Commun, 1995, 25: 1825

81 Liao P H, Huang Y, Zhang Y M. Synth Commun, 1997, 27: 1483
82 Zhan Z P, Guo H Y, Zhang Y M. Synth Commun, 1997, 27: 2749
83 Chen R E, Wu H Y, Zhang Y M. Chin Chem Lett, 1999, 10: 899
84 (a) Chen R E, Zhang Y M. Synth Commun, 1999, 29: 3699; (b) Liu Y K, Zhang Y M. Synth Commun, 1999, 29: 4043
85 Wu H Y, Chen R E, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2000, 248
86 Zhang S L, Zhang Y M, Li Q L. J Indian Chem Soc, 2001, 78: 146
87 Liu Y K, Zhang Y M. Chin J Chem, 2002, 20: 202
88 Zheng X L, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2002, 562
89 Xu X L, Zhang Y M. Tetrahedron, 2002, 58: 503
90 Zhang J M, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2001, 516
91 Zhang J M, Zhang Y M. Chin Chem Lett, 2002, 13: 97
92 Zhang J M, Zhang Y M. Chin J Chem, 2002, 20: 688
93 Zhan Z P, Lu G L, Zhang Y M. J Chem Res (S), 1999, 280
94 郑云法，陆根良，张永敏. 有机化学，2000, 20: 551
95 Liu Y K, Zhang Y M. Chin Chem Lett, 2000, 11: 195
96 Lu G L, Zhang Y M. Synth Commun, 1998, 28: 4479
97 (a) Lu G L, Zhang Y M. Chin J Chem, 2000, 18: 69; (b) Lu G L, Zhang Y M. Chin Chem Lett, 1999, 10: 641
98 Zheng Y F, Bao W L, Zhang Y M. Synth Commun, 2000, 30: 1731
99 Xu X L, Lu P, Zhang Y M. Chin Chem Lett, 1999, 10: 729
100 Zheng Y F, Lu G L, Zhang Y M. J Chem Res (S), 1999, 682
101 Guo HY, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2000, 284
102 Zhang J M, Zhang Y M. Chin J Chem, 2002, 20: 111
103 Wu H Y, Chen R E, Zhang Y M. Synth Commun, 2002, 32: 189
104 张纪明，张永敏. 合成化学，2002, 498
105 Yu Y P, Lin L H, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 1993, 34: 4547
106 Ying T K, Bao W L, Zhang Y M. Synth Commun, 1996, 26: 1417
107 Ying T K, Bao W L, Zhang Y M. Synth Commun, 1996, 26: 2905
108 Bao W L, Zhang Y M, Wang J Q. Synth Commun, 1996, 26: 3025
109 (a) Bao W L, Zhang Y M, Ying T K. Synth Commun, 1996, 26: 503; (b) 包伟良，张永敏. 有机化学，1998, 18: 272; (c) Li Z F, Zhang Y M, Li Q L. J Chem Res (S), 2001, 580
110 (a) Yu Y P, Zhang Y M, Lin L H. Synth Commun, 1993, 23: 1973; (b) Bao W L, Zhang Y M. Org Prep Proc Int, 1997, 29: 335
111 Chen X Y, Bao W L, Zhang Y M. Chin Chem Lett, 2000, 11: 483
112 Ma Y M, Zhang Y M. Synth Commun, 2001, 32: 819
113 Ma Y M, Zhang Y M. Synth Commun, 2003, 33: 711
114 Fan X S, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2001, 104
115 Ma Y M, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2002, 288
116 钟为慧，张永敏. 合成化学，2000, 20: 747
117 Ma Y M, Zhang Y M. Synth Commun, 2002, 32: 819
118 Fan X S, Zhang Y M. Chin Chem Lett, 2002, 13: 285
119 Su W K, Gao N, Zhang Y M. J Indian Chem Soc, 2002, 79: 437
120 Li Z F, Zhang Y M, Liu Y K. J Indian Chem Soc, 2002, 79: 188
121 Liu Y K, Zhang Y M. Org Prep Proced Int, 2002, 34: 213
122 Fan X S, Zhang X Y, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2002, 436
123 Zheng X L, Zhang Y M. Synth Commun, 2003, 33: 159
124 Wang J Q, Zhang Y M, Bao W L. Synth Commun, 1996, 26: 2473

125 Wang J Q, Zhou J Q, Zhang Y M. Synth Commun, 1996, 26: 3395
126 Yu M X, Zhang Y M, Guo H Y. Synth Commun, 1997, 27: 1495
127 Yu M X, Zhang Y M, Qian C T. J Chem Res (S), 1998, 256
128 Yu M X, Zhang Y M, Bao W L. Synth Commun, 1997, 27: 609
129 Yu M X, Zhang Y M. Synth Commun, 1997, 27: 2743
130 Bao W L, Zheng Y F, Zhang Y M. J Chem Res (S), 1999, 732
131 Wang X X, Zhang Y M. Chin Chem Lett, 2001, 12: 943
132 Li Z F, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2001, 297
133 余明新. 高等学校化学学报, 2003, 24: 1618
134 (a) Li Z F, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 2001, 42: 8507; (b) Li Z F, Zhang Y M. Tetrahedron, 2002, 58: 5301; (c) Li Z F, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2002, 297
135 Fan X S, Zhang Y M. Tetrahedron Lett, 2002, 43: 5475
136 Chen J, Zhang Y M. Chin. J Chem, 2002, 20: 103
137 Liu Y K, Zhang Y M. J Chem Res (S), 2002, 15
138 Corey E J, Zhang G Z. Tetrahedron Lett, 1997, 38: 2045

缩 略 语

acac acetylacetonate 乙酰丙酮

aq aqueous 水溶液

Ar aryl radical 芳基

BINOL 1,1′-bi-2-naphthol 1,1′-二-2-萘酚

Bn benzyl 苯甲基，苄基

Bu butyl 丁基

cat. catalyst 催化剂

COD cyclooctadiene 环辛二烯

COT cyclooctatetrene 环辛四烯

Cp cyclopentadienyl 环戊二烯

Cp' C_5H_4Me

Cp^t $C_5H_4{}^tBu$

Cp^{TMS} $C_5H_4SiMe_3$

Cp^* pentamethylcyclopentadienyl C_5Me_5 五甲基环戊二烯基

de diastereomeric excess 非对映体过量

dec. decompose 分解

DHP 3,4-dihydro-2*H*-pyran 3,4-二氢吡喃

diox dioxane 二氧杂环己烷

DMA *N*,*N*-dimethyl acetaide *N*,*N*-二甲基乙酰胺

DME 1,2-dimethoxy ethane 1,2-二甲氧基乙烷

DMF *N*,*N*-dimethylformamide *N*,*N*-二甲基甲酰胺

DMSO dimethyl sulfoxide 二甲基亚砜

DSC differential scanning calorimetry 差示扫描量热法

ee enantiomeric excess 对映体过量

emim（EMIM） 1-ethyl-3-methyl-1*H*-imidazolium 1-乙基-3-甲基-1*H*-咪唑啉正离子

eq equivalent 当量，相当

Et ethyl 乙基

Flu 芴基

GPC gel permeation chromatography 凝胶渗透色谱法

Het heterocyclic 杂环

Hex 己基

HMPA hexamethyl phosphoramide 六甲基磷酰胺

$HPzMe_2$ 3,5-dimethylpyrazole 3,5-二甲基吡唑

i-或*iso*- 异

IR infrared spectroscopy 红外光谱

L ligand 配体

Ln Lanthanoid 镧系(稀土金属)
Me methyl 甲基
Mes mesitylenyl 三甲基苯基
meso 内消旋
MMA methylmethacrylate 甲基丙烯酸甲酯
m. p. melting point 熔点
MS molecular sieves 分子筛
MS mass spectrometry 质谱
n normal 正
Nap naphthyl 萘基
NMF *N*-methylformamide *N*-甲基甲酰胺
NMP 1-methyl-2-pyrrolidinone 1-甲基-2-吡咯烷酮
o-, *m*-, *p*-(*ortho*-, *meta*-, *para*-) 邻位, 间位, 对位
PEG polyethyleneglycol 聚乙二醇
pent pentane 戊烷
Ph phenyl 苯基
Phen phenanthroline 菲绕啉(邻二氮杂菲)
NMR nuclear magnetic resonance 核磁共振
Nu nucleophile 亲核试剂
Pr propyl 丙基
PTS *p*-toluenesulfonic acid 对甲苯磺酸
Py pyridine 吡啶
rac racemate 外消旋体
rt room temperature 室温
t tertiary 叔, 三
Tf trifluoromethane sulfonate 三氟甲基磺酸盐
TfOH triflic acid (trifluoromethanesulfonic acid) 三氟甲基磺酸
THF tetrahydrofuran 四氢呋喃
TMEDA *N*,*N*,*N*′,*N*′-tetramethyl ethylene-diamine *N*,*N*,*N*′,*N*′-四甲基乙烯二胺
TMS tetramethylsilane 四甲基硅烷
TMS trimethylsilyl 三甲基硅基
Tol tolyl 甲苯基
Ts *p*-toluene sulfonyl 对甲苯磺酰基
TsOH *p*-toluenesulfonic acid 对甲苯磺酸
UV ultraviolet (spectroscopy) 紫外线(光谱)
Xyl dimethylphenyl 二甲苯基

[General Information]
□□=□□□□□□□□
□□=
□□=384
SS□=11303557
□□□□=